

**Dehydrierung von Ameisensäure an flüssigen
Legierungen
(Systeme
Sn-Ag, Sn-Au, Sn-Cd, Sn-Pb und Sn-Bi)**

Bruno Reitzner

Dehydrierung von Ameisensäure an flüssigen Legierungen
(Systeme Sn-Ag, Sn-Au, Sn-Cd, Sn-Pb und Sn-Bi)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Bruno Reitzner

aus

Heinrichsgrün/Sudetenland

Mai 1958

Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: **25. Juni 1958**

Meiner lieben Frau gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 27. Januar 1957 bis 30. April 1958 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. G. -M. Schwab

durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. G. -M. Schwab danke ich für die Anregungen und Ratschläge, die er mir zu dieser Arbeit gegeben hat.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung und Problemstellung	1
II. Apparatur	4
III. Durchführung der Messungen	6
1. Aufheizung und Beschickung der Apparatur.	6
2. Messmethode	7
3. Die Eichung der Messkapillare.	7
4. Herstellung der Legierungen	8
IV. Bestimmung des katalytisch wirksamen Anteils des Reaktions- gefäßes	9
1. Allgemeine Betrachtungen	9
2. Bestimmung der katalytisch wirksamen Gesamtoberfläche bei vollständig eingetauchtem Reaktionsgefäß	10
3. Temperaturmessung im leeren Glasgefäß	11
4. Bestimmung des Faktors $F = h_S/h_D$	13
V. Bestimmung der Aktivierungsenergie q und des Häufigkeitsfaktors B	14
1. Allgemeine Betrachtungen	14
2. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor an Glas	15
3. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor an reinem Sn	15
4. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor an Sn-Ag- Legierungen	17
5. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor an Sn-Au- Legierungen	17
6. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor an Sn-Cd- Legierungen	18
7. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor an Sn-Pb- Legierungen	20
8. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor an Sn-Bi- Legierungen	21
9. Gesamtergebnis	24
VI. Diskussion	26
1. Häufigkeitsfaktor	26
2. Aktivierungsenergien.	29
VII. Zusammenfassung	33
VIII. Literaturverzeichnis	34

I. Einleitung und Problemstellung

Aus den mannigfaltigsten Versuchen über heterogene Katalyse ist bekannt, dass die Aktivität eines Katalysators und damit die Aktivierungsenergie der durch ihn katalysierten Reaktion nicht konstant bleiben. Durch Beimischen von kleinsten Mengen gewisser Fremdstoffen, die die Oberfläche eines Katalysators auch nicht annähernd bedecken, treten bereits „Vergiftungserscheinungen“ auf; weiterhin findet bei längerer Benützung des Katalysators, insbesondere bei höheren Temperaturen, eine Sinterung statt. Beide Erscheinungen bewirken im allgemeinen eine Verminderung der Aktivität des Katalysators und einen Anstieg der Aktivierungsenergie der durch ihn katalysierten Reaktion.

TAYLOR (Lit. 1) nimmt deshalb an, dass nicht die gesamte Oberfläche eines Katalysators aktiv ist, sondern dass die katalysierte Reaktion nur an gewissen Stellen, den „aktiven Zentren“ stattfindet. Diese sollen aus gittermässig wenig abgesättigten Gitterbausteinen bestehen, etwa aus herausragenden Ecken-, Kanten- und Spitzenatomen. Nach SCHWAB u. PIETSCH (Lit. 2) sind die aktiven Zentren „aktive Linien“ an den Kanten der Kristalle des Katalysators.

Nach der Theorie der aktiven Zentren hängt die Güte eines Katalysators von der Anzahl und der Energie der aktiven Zentren ab. Es wird keine Aussage darüber gemacht, wie der elektronische Aufbau des Katalysatorkristalls im allgemeinen die Aktivität beeinflusst.

Neuere Untersuchungen von SCHWAB (Lit. 3) deckten erstmals den Zusammenhang zwischen den katalytischen Eigenschaften eines Katalysators und seiner elektronischen Struktur auf. Als Substrat wurde Ameisensäure gewählt, die an Metallen leicht unter Bildung von CO_2 und H_2 dehydriert wird. Man nimmt an, dass der erste Reaktionsschritt ein Elektronenübergang von der Ameisensäure in das Metall ist. Diesen Reaktionstyp bezeichnet man als „Donatorreaktionen“. Bei Hume-Rothery'schen α -Phasen von Cu, Ag und Au wurde gefunden, dass sich die Aktivierungsenergie der Ameisensäuredehydrierung erhöht, wenn durch Auflösung mehrwertiger Metalle (Cd, In, Sn, Tl, Hg, Sb, Pb, Bi) die Elektronenkonzentration erhöht wurde, und zwar ist diese Zunahme dem Quadrat der Zunahme der Elektronenkonzentration je gelöstes Atom proportional. In ähnlicher Weise steigt innerhalb des Existenzbereichs der hexagonal dichtest gepackten ϵ -Phase des Systems Ag-Sb die Aktivierungsenergie bei Zunahme der Sb-Konzentration, was einer Zunahme der Elektronenkonzentration entspricht. Bei Legierungen, die nicht zum Hume-Rothery-Typ gehören, d. h. die polare oder homöopolare Bindungen enthalten, ist die Anzahl der im Leitfähigkeitsband unterzubringenden Elektronen kleiner als die Gesamtsumme der Valenzelektronen je Atom, da zur Bildung von homöopolaren Bindungen und Anionen

Elektronen verbraucht werden. So zeigt die Verbindung Cu_2Sb die gleiche Aktivierungsenergie der Ameisensäuredehydrierung wie die antimon-ärmere ϵ -Phase und eine nur wenig höhere Aktivierungsenergie als reines Kupfer. Die Antimon-elektronen füllen hier also das Leitfähigkeitsband nicht aus, weil die Sb-Atome Anionen oder zumindest neutrale Gebiete bilden.

In diesem Zusammenhang ist es interessant, das katalytische Verhalten eines flüssigen Metalls zu studieren. Wenn man annimmt, dass die aktiven Zentren in einem festen Metall aus Unregelmässigkeiten des Gitters oder aus aktiven Kanten bestehen, so sollten sie in der Schmelze nicht mehr vorhanden sein. Findet man irgendeine Gesetzmässigkeit, so kann sie nur auf den elektronischen Aufbau des Metalls zurückzuführen sein.

Ältere Versuchsergebnisse von STEACIE u. ELKIN (Lit. 4) über den Methanolzerfall an flüssigem Zink wurden zunächst von ADADUROW u. DIDENKO (Lit. 5) dann von SCHWAB u. MARTIN (Lit. 6) angezweifelt. Diese konnten zeigen, dass das Zink unter den angegebenen Versuchsbedingungen mit einer Oxydhaut bedeckt war, welcher die katalytische Aktivität zuzuschreiben war.

In neuerer Zeit wurden von RIENÄCKER u. RESCH (Lit. 7) Versuche an flüssigem Wismut und Zinn durchgeführt. Sie zersetzten Ameisensäuredämpfe am Schmelzpunkt dieser Metalle und stellten ein fast völliges Verschwinden der Aktivität fest. Dabei war die Grösse der Metalloberfläche im Verhältnis zur Oberfläche des Reaktionsgefässes so gering, dass praktisch nur der Blindumsatz an der Glasoberfläche gemessen wurde. In Fällen, wo etwas gemessen wurde, handelte es sich um Verunreinigungen der Metalloberfläche.

Die ersten erfolgreichen Versuche an flüssigen Metallen wurden von SCHWAB u. HELL (Lit. 8) durchgeführt. Sie zersetzten Ameisensäuredämpfe an den Amalgamen von Cu, Ag, Cd und Pb und fanden in allen Fällen eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie bei steigendem Fremdmetallzusatz. Auch konnten sie eine lineare Beziehung zwischen der Aktivierungsenergie q und dem Häufigkeitsfaktor B aufstellen.

In der Diplomarbeit des Verfassers (Lit. 9) wurde die Dehydrierung von Ameisensäure an flüssigen Zinnlegierungen mit bis zu 9 At. -% Cu und 30 At. -% Sb im Temperaturbereich von 385-470° untersucht. Die Aktivierungsenergie an Sn betrug etwa 17 kcal/Mol, der Häufigkeitsfaktor etwa 4.2. Bei Cu-Zusatz änderte sich die Aktivierungsenergie praktisch nicht, bei Sb-Zusatz sank sie bis auf 9,2 kcal/Mol und der Häufigkeitsfaktor bis auf 1.7 ab. Die Gültigkeit der Θ -Regel d. i. die lineare Abhängigkeit des Häufigkeitsfaktors von der Aktivierungsenergie, konnte bestätigt werden (vgl. S.26a). Der Abfall der Aktivierungsenergie bei den Sn-Sb-Legierungen wurde durch die Elektronenverarmung im Leitfähigkeitsband infolge Ausbildung lokalisierter Bindungen erklärt.

In der vorliegenden Arbeit soll das Versuchsmaterial erweitert werden, mit dem Ziel, eine Gesetzmässigkeit zwischen der Legierungszusammensetzung und der Aktivierungsenergie zu finden und über den Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor etwas aussagen zu können.

Für die Form der Apparatur gilt das in der Diplomarbeit gesagte: Es soll eine relativ zur Gefässwand grosse Metalloberfläche geschaffen werden. Die Verwendung von Sn als Grundmetall wird durch seinen niedrigen Schmelzpunkt, die leichte Reduzierbarkeit seines Oxyds, sein gutes Legiervermögen mit vielen Metallen und seine geringe Flüchtigkeit gerechtfertigt. Die drei letzten Eigenschaften sind auch für die Zusatzmetalle von Bedeutung. Dazu kommt noch, dass die resultierende Legierung bei möglichst hohen Fremdmetallzusätzen im Messbereich noch flüssig sein sollte. Als Zusatzmetalle, die diesen Bedingungen weitgehend entsprachen, wurden Silber, Gold, Cadmium, Blei und Wismut gewählt.

II. Apparatur

Die Apparatur glich im Prinzip der von SCHWAB u. HELL (Lit. 8) beschriebenen Umlaufapparatur, bestehend aus einem Reaktionsgefäß für die flüssige Legierung, einem Verdampfer für die Ameisensäure, einem Kühler und einem Vorratsgefäß. Da sich Verdampfer und Reaktionsgefäß in einem Ofen befanden, war das Verhältnis zwischen Metalloberfläche und Glaswand, die die gleiche Temperatur hatten, etwa 1:4. Wie in der Diplomarbeit (Lit. 9) gefunden wurde, macht sich bei der geringen Aktivität des Sn der Umsatz an der Glasoberfläche schon störend bemerkbar.

Es wurde deshalb auch schon für die Diplomarbeit eine Apparatur konstruiert, die im Laufe der vorliegenden Versuche nur unwesentlich verbessert wurde (Abb. 1). Das Reaktionsgefäß (R) tauchte nur mit dem Boden in ein elektrisch beheiztes Metallbad (M) mit Lötzinn ein. Dieses besteht aus einem Metalltopf mit einem Durchmesser von 70 mm und einer Höhe von 50 mm, der seitlich und am Boden mit einer Heizwicklung (220 V, 800 W) versehen ist. Die Grundfläche des Reaktionsgefäßes beträgt $19,7 \text{ cm}^2$. Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden zusammen mit dem unzersetzten Ameisensäuredampf durch einen Kühler (K) geleitet. Der Dampf kondensiert und tropft in ein Vorratsgefäß (V), das mit dem Verdampfer (D) verbunden ist. Der Verdampfer, ein Glasrohr, das zur Vermeidung des Siedeverzugs mit dünnen Glaskapillaren gefüllt ist, befindet sich in einem elektrischen Röhrenofen (O). Das Verbindungsrohr zwischen Verdampfer und Reaktionsgefäß wird mit einer zusätzlichen Heizspirale (H) erhitzt. Zur Aufrechterhaltung einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit erwies es sich als günstig, die Zuleitung zum Reaktionsgefäß und die Ableitung zum Kühler mit Asbestschnur zu umwickeln. Die Reaktionsprodukte H_2 und CO_2 werden durch einen mit Wasser gefüllten Blasenähler geleitet. Hier werden die letzten Ameisensäuredämpfe zurückgehalten. Die Gase durchströmen sodann zwei mit Glaswolle gefüllte Röhrchen, wo einerseits mitgeführte Flüssigkeitströpfchen zurückgehalten werden, andererseits eine Glättung des Gasstroms erfolgt. Der Strömungsmesser (Abb. 3) enthält als Druckflüssigkeit Wasser. Die Gase gelangen durch eine Messkapillare nach aussen. Der Staudruck h (in cm) kann an der Manometerröhre abgelesen werden.

Die Temperatur wird mit einem Nickel-Cromnickel-Thermoelement (Th) gemessen (Eichkurven Abb. 4), dessen Lötstelle in einer dünnen Glasröhre, die mit einem Schliffverschluss verbunden ist, in das flüssige Metall taucht. An der Eintauchstelle ist das Reaktionsgefäß nach unten ausgebuchtet, damit die Lötstelle möglichst tief im Metall steckt und die durch die Wärmeableitung des Glasrohres bedingte Temperaturdifferenz möglichst klein gehalten wird. Die Drahtenden,

die in ein Dewar-Gefäß mit Wasser von 20° tauchen, sind über ein Millivoltmeter miteinander verbunden (Abb. 2). Die Temperatur des Metallbades und des Verdampferofens kann durch Schiebewiderstände reguliert werden (Abb. 2).

III. Durchführung der Messungen

1. Aufheizung und Beschickung der Apparatur.

Zuerst wird die ganze Apparatur etwa 5 Stunden mit konzentrierter Salzsäure erwärmt, diese abgelassen, die Apparatur mit destilliertem Wasser durchgespült und kaltes Königswasser eingefüllt, das etwa 3 Stunden in der Apparatur bleibt. Das Königswasser wird entfernt, die Apparatur mit destilliertem Wasser und Aceton gespült und mit hindurchgesaugter Luft getrocknet.

Dann wird das Vorratsgefäß bis über die Hälfte mit reiner Ameisensäure gefüllt. Verdampfer, Metallbad und Zusatzspirale werden angeheizt und das Reaktionsgefäß mit dem Boden in das Metallbad eingetaucht. Die Temperatur des Metallbades wird zunächst so niedrig gehalten, dass noch keine Zersetzung eintritt, aber auch keine Ameisensäure kondensiert. Dann wird die Zusatzspirale auf eine Temperatur gebracht, bei der das Glas eben zu katalysieren beginnt. Dadurch erreicht man, dass der Ameisensäuredampf vorgewärmt auf die katalysierende Oberfläche trifft. Durch Regulieren des Verdampferwiderstandes wird die Destillationsgeschwindigkeit so eingestellt, dass etwa 10 Tropfen Ameisensäure pro Minute übergehen. Dann wird das Thermoelement entfernt und von oben reinstes Zinn (p. a., Riedel-de Haen) in Form von Granalien in das Reaktionsgefäß geworfen. Zur vollständigen Bedeckung der Bodenfläche sind davon 70 g nötig. Dann wird die Apparatur durch Einführen des Thermoelementes wieder verschlossen. Das Zinn schmilzt, und die auf ihm schwimmende Oxydschicht wird allmählich reduziert. Man erhält nach einiger Zeit eine vollkommen blanke Oberfläche, die von oben durch das Reaktionsgefäß beobachtet werden kann. Das Reaktionsgefäß wird ganz in das Metallbad eingetaucht, wobei die Metallmenge so bemessen wird, dass das Reaktionsgefäß auf allen Seiten von einer etwa 1 cm starken Metallschicht umgeben ist. Das Metallbad wird mit einer Asbestplatte gut zugedeckt und das Reaktionsgefäß auf etwa 490° erhitzt. Die Gasentwicklung, die anfangs sehr stark ist, nimmt allmählich ab. Nach etwa 4 Tagen ist der Endwert erreicht, und die einander entsprechenden Werte verschiedener Messreihen liegen erst in diesem Zustand genau aufeinander.

Einige Zeit nach dem Einfüllen trat im kälteren Teil des Ableitungsrohres ein schwacher, weisser, kristalliner Belag auf, der im Laufe der Messungen nicht weiter zunahm. Beim Erhitzen mit der Bunsenflamme (in Ameisensäureatmosphäre) wurde er schwarz und ballte sich zu kleinen Metallkugeln zusammen. Er besteht aus dem leicht sublimierbaren SnO , das auf den Zinngranalien sitzt oder sich dort bildet. (Angaben über den Dampfdruck von SnO bei PLATTEUW und MEYER (Lit. 10)).

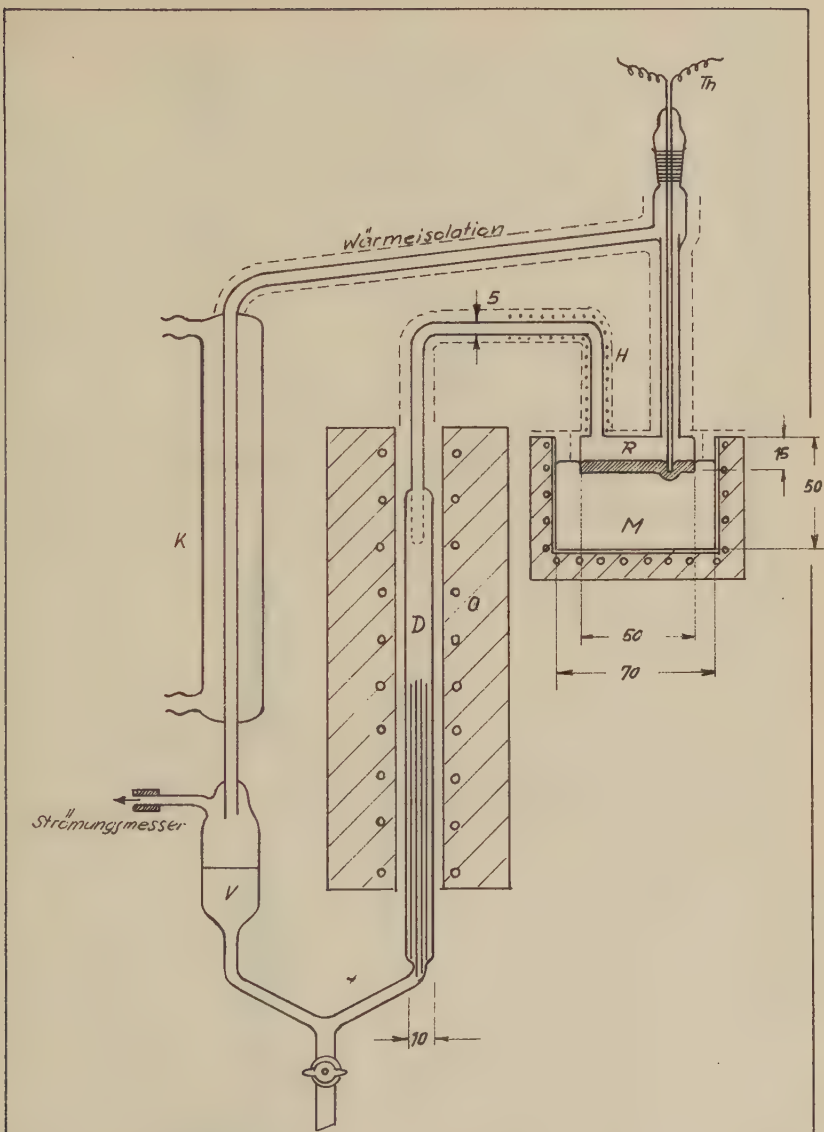


Abb. 1

Umlaufapparatur
für die HCOOH-Dehydrierung

M 1 : 3

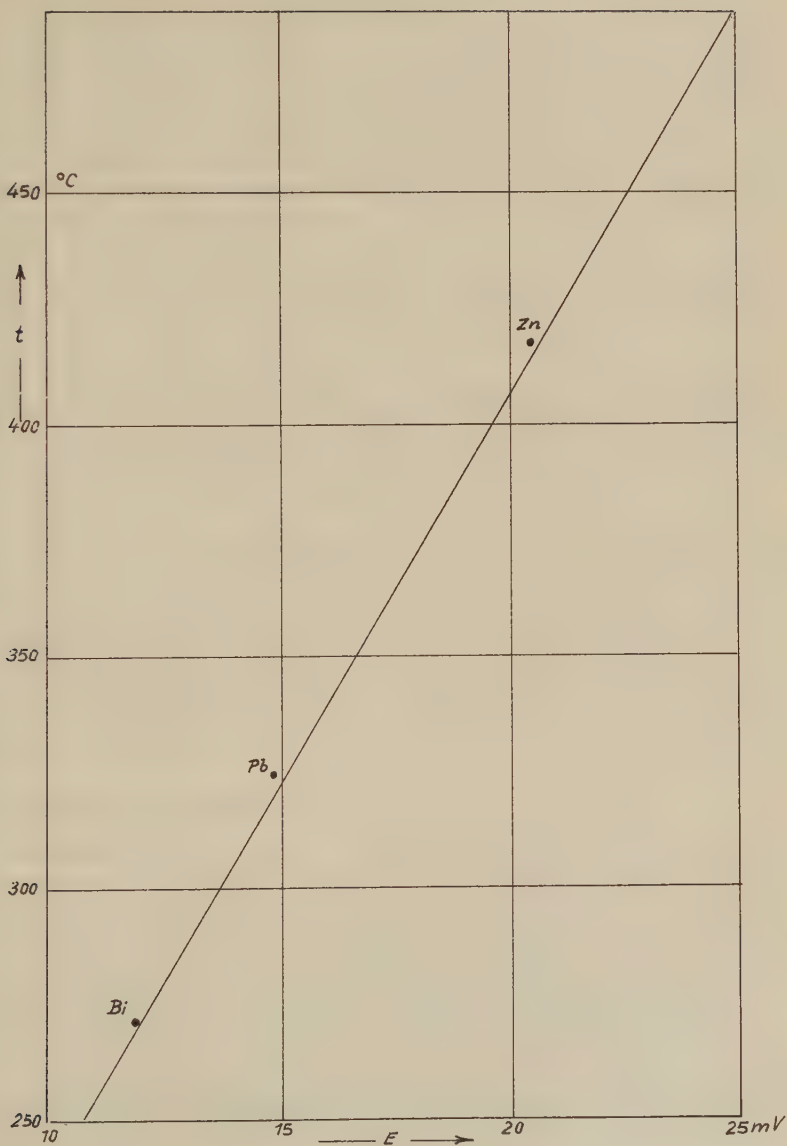


Abb. 4 Eichkurve des Thermoelements

2. Messmethode.

Die eigentlichen Messungen von Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit wurden bei unvollständig eingetauchtem Reaktionsgefäß durchgeführt, d. h. es wurde nur die Bodenfläche beheizt. Zur Vermeidung von Temperaturschwankungen ist das Reaktionsgefäß im Metallbad von einem Asbestzylinder umgeben und mit einer Asbestplatte bedeckt. Es wurde im Temperaturbereich von etwa 385-490° gearbeitet, wobei je nach Legierung bisweilen die Minimaltemperatur höher oder die Maximaltemperatur tiefer lag. Es wäre zwar wegen des Glaseffekts günstiger, etwas tiefer zu gehen, dadurch werden aber die Werte am Strömungsmesser zu niedrig und die Schwankungen zu gross. Höher zu gehen verbietet der mit der Temperatur stark anwachsende und immer unkontrollierbarer werdende Glaseffekt. Eine angenäherte Bestimmung des katalytisch wirkenden Anteils der Glasoberfläche ist in Absatz IV angegeben.

Die Temperatur ist über die gesamte Metalloberfläche hin praktisch konstant; das flüssige Metall im Reaktionsgefäß wurde durch Schütteln in kreisende Bewegung versetzt. Dabei änderte sich die Temperatur höchstens um etwa 2°, auch blieb der Ausschlag am Strömungsmesser praktisch gleich hoch.

Eine Messreihe wird folgendermassen aufgestellt: Die Temperatur wird im Zeitraum von etwa einer Stunde von 385 auf 490° erhöht und etwa alle 2.6° (0.2 mV) die Steighöhe h am Strömungsmesser gemessen. Danach wird die Temperatur innerhalb einer Stunde wieder auf 385° erniedrigt und ebenfalls alle 2.6° die Reaktionsgeschwindigkeit gemessen. Die Kurven für steigende und fallende Temperaturen liegen im wesentlichen aufeinander, die letztere manchmal etwas höher.

3. Die Eichung der Messkapillare.

Der Staudruck h , der sich am Strömungsmesser ausbildet, ist ein Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit. Eichmessungen der Kapillare werden wie folgt durchgeführt: Das freie Ende der Messkapillare wird nach dem Ablesen der Steighöhe h mit einem passend gebogenen Glasrohr verbunden. Das aus dem Glasrohr ausströmende Gas wird in einer Bürette aufgefangen und gemessen, die umgekehrt in einem mit Wasser gefüllten Gefäß steht. Beim Eintauchen des Glasrohres in das Gefäß steigt infolge des zusätzlichen Strömungswiderstandes der Staudruck an und erreicht einen gewissen Grenzwert. Ist der Druck konstant geworden, strömt die gleiche Menge Gas aus wie vor dem Eintauchen. Nun wird das pro Zeiteinheit entwickelte Gasvolumen gemessen, auf Normalbedingungen reduziert und mit der Steighöhe vor dem Eintauchen des Glasrohres in das Wassergefäß in Beziehung gesetzt. Die Eichkurve verläuft linear (Abb. 5) und gehorcht der Beziehung:

$$\frac{v_0}{t} = 0.225 \cdot h, \quad (\text{Gl. 1})$$

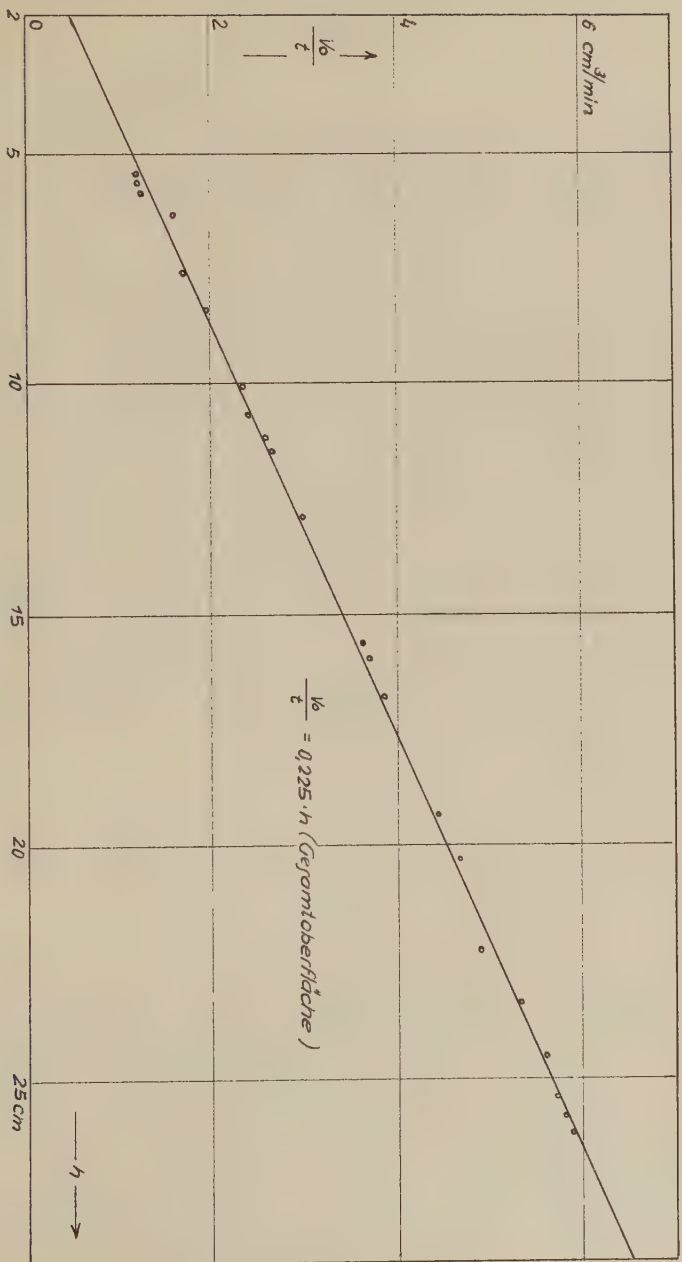
worin v_0/t das in der Zeiteinheit entwickelte Volumen bei Normalbedingungen in cm^3/min und h die Steighöhe in cm ist.

Bei der Aufstellung der Diagramme zur Bestimmung der Aktivierungsenergie q ist es nicht notwendig, den Wert v_0/t zu verwenden; man kann mit der Steighöhe h arbeiten. Zur Bestimmung des Häufigkeitsfaktors B ist diese Beziehung jedoch wichtig.

4. Herstellung der Legierungen.

Die Legierungen werden hergestellt, indem man die entsprechenden Metalle in zerkleinerter Form in die geheizte Apparatur mit dem flüssigen Zinn fallen lässt. Anfänglich tritt eine starke Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit auf. Das Reaktionsgefäß wird wieder vollständig eingetaucht und über Nacht im Messbereich, vorzugsweise etwas unterhalb 490° erhitzt. Nach dieser Zeit werden im allgemeinen reproduzierbare Werte erhalten.

Nachdem eine Legierungsreihe gemessen ist, wird die letzte Legierung im flüssigen Zustand durch Absaugen mit einem rechtwinklig gebogenen Rohr, dessen waagrecht verlaufender Teil zu einer Kugel aufgeblasen ist, entfernt. Der senkrechte Teil des Rohres wird vor dem Eintauchen in das Reaktionsgefäß mit einer Bunsenflamme vorgewärmt, damit die Legierung nicht erstarrt. Nach dem Absaugen wird mit einigen reinen Zinngranalien „nachgespült“, die dann ebenfalls abgesaugt werden. Nach dem Erkalten wird die Apparatur wieder wie zu Beginn gereinigt. Sie ist dann zur Aufnahme einer neuen Legierungsreihe bereit.



IV. Bestimmung des katalytisch wirksamen Anteils des Glasgefäßes

1. Allgemeine Betrachtungen.

Der Gesamtumsatz bei der katalytischen Zersetzung von Ameisensäure an flüssigen Metallen bei unvollständig eingetauchtem Gefäß, als Steighöhe h_1 ausgedrückt, setzt sich zusammen aus dem Umsatz an der Metalloberfläche h_{Me} und dem Umsatz am katalytisch wirksamen Anteil des Glasgefäßes h_S .

Bei der Bestimmung von h_S geht man davon aus, dass dieser Wert auch bei einem nicht mit Metall gefüllten und nicht vollständig eingetauchten Glasgefäß auftritt. Hier setzt sich der Gesamtumsatz h_2 aus dem Umsatz der Bodenfläche h_B und h_S zusammen. Nun wird das Gefäß ganz eingetaucht, wobei man den Umsatz an der gesamten Glasoberfläche h_G erhält. Aus den Abmessungen des Gefäßes errechnet sich daraus der Anteil der Bodenfläche h_B . Durch Abziehen dieses Wertes von h_2 kommt man zum Wert h_S , den man seinerseits von dem Wert h_1 abziehen könnte, um zum gewünschten h_{Me} zu kommen.

Da sich der Glaswert h_S aber über einen längeren Zeitraum hin ändern kann, ist es günstiger, ihn mit einem Wert h_D in Beziehung zu setzen, den man von Fall zu Fall bestimmen kann. Das geschieht folgendermassen: h_S wird einmal nach der obigen Methode bestimmt. Der Wert h_D ist definiert als der Umsatz, der bei voll eingetauchtem Gefäß an der Deckfläche, sowie an dem jetzt wirksam werdenden Anteil der Seitenfläche auftritt. Er errechnet sich zu

$$h_D = (h_G - h_B) - h_S. \quad (\text{Gl. 2})$$

Es wird nun das Verhältnis zwischen h_S und h_D gebildet:

$$\frac{h_S}{h_D} = \frac{h_S}{(h_G - h_B) - h_S} = F. \quad (\text{Gl. 3})$$

Der Faktor F bleibt für eine Temperatur immer konstant, ganz gleich, wie sich die Absolutwerte der einzelnen h ändern. Zur Berechnung von h_S braucht man dann nur noch h_D zu kennen. Es wird

$$h_S = h_D \cdot F. \quad (\text{Gl. 4})$$

Bei einem mit Metall gefüllten, voll eingetauchten Gefäß ist der Gesamtumsatz

$$h_3 = h_{Me} + h_S + h_D. \quad (\text{Gl. 5})$$

Von diesem wird der Gesamtumsatz bei unvollständig eingetauchtem Gefäß

$$h_1 = h_{Me} + h_S \quad (Gl. 6)$$

abgezogen. Der Wert h_D bleibt übrig und wird nach Gl. 4 zu h_S in Beziehung gesetzt.

In der Praxis misst man die Umsätze erst bei unvollständig, dann bei vollständig eingetauchtem Gefäß, bildet die Differenzen, multipliziert diese mit F und zieht die erhaltenen Werte von den Umsätzen bei unvollständig eingetauchtem Gefäß ab.

2. Bestimmung der katalytisch wirksamen Gesamtoberfläche bei voll eingetauchtem Reaktionsgefäß.

Zur Bestimmung der katalytisch wirksamen Gesamtoberfläche bei voll eingetauchtem Gefäß, die zur Berechnung von h_G und h_B wichtig ist, ist eine Messung der Temperaturverteilung im Metallbad nötig. Die Masse des Metallbades und die Metallmengen sind so berechnet, dass das Reaktionsgefäß auf allen Seiten von einer 1 cm starken Metallschicht umgeben ist. Die Temperatur des Reaktionsgefäßes wird am Boden, an der Seitenfläche und an der Deckfläche mit einem Thermoelement gemessen. Die Werte sind in Tabelle I angegeben.

Tabelle I

	<u>Metallbadtemperaturen</u> ⁺⁾	
t_B	415° (20.6 mV)	454° (23.0 mV)
t_S	415° (20.6 mV)	454° (23.0 mV)
t_D	410° (20.3 mV)	448° (22.6 mV)
Δt	-5° (-0.3 mV)	-6° (-0.4 mV)

⁺⁾ Für das Umrechnungsverhältnis Grad-mV wurde die in der Diplomarbeit bestimmte Eichkurve verwendet, die sich im Laufe der Versuche etwas änderte (Neue Kurve s. Abb. 4, S.6c).

Boden und Seitenfläche haben die gleiche Temperatur. Man kann also zur Berechnung des Umsatzes die aus den Abmessungen gegebenen Flächen – Bodenfläche = 19.7 cm^2 , Seitenfläche = 23.6 cm^2 – verwenden. Die katalytisch wirksame Deckfläche erhält man, wenn man von der Bodenfläche die Querschnitte der Zuführungen (0.7 cm^2) abzieht und den erhaltenen Wert 19.0 cm^2 mit einem Faktor C multipliziert, der das Verhältnis der Umsätze an Glas bei der Temperatur t_B und der Temperatur der Deckfläche t_D darstellt. In Tabelle II sind die Faktoren C für mehrere Messungen angegeben.

Tabelle II

Umsätze bei den Temperaturen t_B und t_D						
h_{tB}	5.6	5.1	5.2	6.0	5.55	$t_B = 415^\circ$
h_{tD}	4.8	4.8	4.7	5.5	4.9	
C	0.86	0.94	0.90	0.92	0.88	
h_{tB}	14.3	14.5	12.8	14.4	13.1	$t_B = 454^\circ$
h_{tD}	12.0	12.4	11.2	11.7	12.0	$t_D = 448^\circ$
C	0.84	0.86	0.87	0.81	0.92	

Der Durchschnittswert für den Faktor C beträgt 0.88. Für die aktive Deckfläche ergibt sich dann der Wert

$$19.0 \cdot 0.88 = \underline{16.7 \text{ cm}^2}.$$

Die gesamte katalytisch wirksame Fläche als Summe von Boden-, Seiten- und aktiver Deckfläche beträgt 60.0 cm^2 . Der Umsatz an der Bodenfläche wird dann

$$h_B = \frac{h_G}{3.0} \quad (\text{Gl. 7})$$

3. Temperaturmessung im leeren Glasgefäß.

Zur Bestimmung der Umsätze an den Flächen des nicht mit Metall gefüllten Reaktionsgefäßes ist es nötig, die Temperatur der Glaswände zu kennen. Bei Metallfüllung ist die Temperatur des Metalles, in das das Thermoelement eintaucht, identisch mit der der Glaswand. Im leeren Glasgefäß wird jedoch nur die Temperatur des Gasraumes gemessen.

In der Diplomarbeit wurde die wahre Wandtemperatur dadurch ermittelt, dass sie bei gleicher Leistungsaufnahme einmal mit und einmal ohne Metallfüllung gemessen wurde, und zwar bei vollständig und unvollständig eingetauchtem Gefäß. Die gefundene Temperaturdifferenz ist dem Wert ohne Metallfüllung zuzuzählen.

Diese Methode wurde durch eine einfachere und genauere ersetzt. Das Reaktionsgefäß hat jetzt an der Stelle, wo das Thermoelement eintaucht, eine Ausbuchtung mit einem Durchmesser von etwa 8 mm. Diese wurde mit etwas Bi gefüllt, so dass die Lötstelle des Thermoelements etwa 5 mm tief eintauchte und etwa die gleiche Temperatur wie die Glaswand einnehmen konnte. Wismut wurde deshalb gewählt, weil es im Messbereich etwa die gleiche Aktivität wie Glas hat. Die Fläche des Bi-Spiegels ist im Vergleich zur Glasoberfläche vernachlässigbar klein, so dass bei den folgenden Versuchen praktisch nur der Umsatz an Glas gemessen wurde. Die Temperaturdifferenz zwischen Thermoelement und Glaswand wurde dadurch bestimmt, dass das Thermoelement einmal in die mit Bi gefüllte Grube, das andere Mal in das umgebende Metallbad eingetaucht wurde. Das geschah bei vollständig und unvollständig eingetauchtem Gefäß.

Tabelle III

Temperaturdifferenz zwischen Thermoelement und Glaswand

1. Vollständig eingetauchtes Gefäß	Innen	23.0	23.2	22.2	21.8	21.0	20.0 mV
	Aussen	23.0	23.2	22.2	21.8	21.0	20.0 mV
	Differenz	0.0 mV					
2. Unvollständig eingetauchtes Gefäß	Innen	17.4	18.6	19.5	21.6	23.4 mV	
	Aussen	17.6	18.8	19.8	21.8	23.6 mV	
	Differenz	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2 mV	

Durchschnitt 0.2 mV = 3°

In der Diplomarbeit waren die Temperaturdifferenzen zwischen Thermoelement und Glaswand bei vollständig und unvollständig eingetauchtem Gefäß 1.7 bzw. 11° gegenüber 0 und 3° nach der jetzigen Methode, die demnach mit einem geringeren Fehler behaftet ist.

Das Temperaturgefälle von 3° ist als Maximalwert anzusehen, da innerhalb der Glaswand des Reaktionsgefäßes ebenfalls ein kleineres Temperaturgefälle existiert.

Den bei unvollständig eingetauchtem Gefäß gemessenen Umsätzen wird deshalb bei der folgenden Bestimmung des Faktors F eine Temperatur zugeordnet, die einmal $3^\circ = 0.2 \text{ mV}$ über der gemessenen liegt und das andere Mal gleich der gemessenen ist. Die Werte, die unter Berücksichtigung dieser Temperaturdifferenz gefunden wurden, sind in Abb. 5a angegeben, während die Werte ohne Berücksichtigung der Temperaturdifferenz in Abb. 5b zu finden sind. Das gilt nur für die Werte bei unvollständig eingetauchtem Gefäß. Für die Werte bei vollständig eingetauchtem Gefäß sind wegen der fehlenden Temperaturdifferenz die Werte in Abb. 5a und 5b gleich.

4. Messung des Faktors $F = h_S/h_D$.

Es wird einmal bei vollständig, das andere Mal bei unvollständig eingetauchtem Gefäß ohne Metallfüllung gearbeitet. (Die kleine Bi-Menge in der Ausbuchtung hat praktisch keinen Einfluss auf den Umsatz an der Glasoberfläche.)

Aus den Umsätzen h_G bei eingetauchtem Gefäß errechnet sich h_B zu $h_G/3.0$. Die zu den einzelnen Temperaturwerten gehörenden h_B -Werte sind in Abb. 5a und 5b eingetragen. (Kurven I sind identisch.) Dann werden die Umsätze h_2 für die einzelnen Temperaturen bestimmt. (Kurve II in Abb. 5a mit Berücksichtigung der Temperaturdifferenz von $3^\circ = 0.2 \text{ mV}$ und Kurve II in Abb. 5b ohne Temperaturdifferenz.) Die Werte $h_D = (h_G - h_B) - h_S = 40.3/60.0 \cdot h_G - h_S$ für die einzelnen Temperaturen sind jeweils in Abb. 5a und 5b eingezeichnet (Kurven IV).

Zur Errechnung des Faktors $F = h_S/h_D$ werden die Durchschnittswerte von h_S und h_D der Kurven in Abb. 5a und 5b verwendet. Die aus den Abb. 5a und 5b ermittelten F -Werte sind wegen der einmal berücksichtigten, das andere Mal nicht berücksichtigten Temperaturdifferenz zwischen Thermoelement und Glaswand etwas verschieden. Man trägt beide gegen die Temperatur auf und bildet aus den Mittelwerten eine Kurve (Abb. 6).

Der Wert für F bewegt sich um eins, was bedeutet, dass der Umsatz an der katalytisch wirksamen Seitenfläche etwa gleich dem Umsatz an der beim Eintauchen noch dazukommenden Deckfläche ist. Der leichte Anstieg bei steigenden Temperaturen weist auf den zu erwartenden höheren Anteil der katalytisch wirksamen Seitenfläche hin.

V. Bestimmung der Aktivierungsenergie q und des Häufigkeitsfaktors B

1. Allgemeine Betrachtungen.

Ameisensäure zerfällt an Metallen nach nullter Ordnung zu CO_2 und H_2 . Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt die ARRHENIUSsche Gleichung:

$$k = k_0 \cdot e^{-q/RT} \quad (\text{Gl. 8})$$

oder

$$k = 10^B \cdot 10^{-q/4.57 T}, \quad (\text{Gl. 9})$$

worin k als der Umsatz in $\text{cm}^3 \text{H}_2 + \text{CO}_2$ je Minute und cm^2 Katalysatoroberfläche, q als Aktivierungsenergie in kcal pro Mol Ameisensäure, B als Häufigkeitsfaktor (dimensionslos, aber abhängig vom Einheitsmass für k : $B = \log \frac{k_0}{[k]}$), T als Reaktionstemperatur in $^\circ\text{K}$ und R als allgemeine Gaskonstante in $\text{cal}/^\circ\text{K}$ definiert ist.

Durch Logarithmieren der Gl. 9 erhält man

$$\log k = B - q/4.57 T. \quad (\text{Gl. 10})$$

In der Praxis wird nicht die Reaktionsgeschwindigkeit k , sondern die Steighöhe h am Manometer gemessen, die mit k durch die Beziehung $k = c \cdot h/O$ verbunden ist, wobei c für die verwendete Messkapillare 0.225 ist und die Katalysatoroberfläche $O = 19.7 \text{ cm}^2$ beträgt.

Es wird dann
$$k = \frac{0.225}{19.7} \cdot h = 0.0114 \cdot h \quad (\text{Gl. 11})$$

und
$$\log h = -q/4.57 T + B - \log 0.0114. \quad (\text{Gl. 12})$$

Für die Kurven wird $\log h$ gegen $1/T$ aufgetragen. Aus der Steigung errechnet sich die Aktivierungsenergie q . Zur Bestimmung des Häufigkeitsfaktors wird Gl. 12 umgeschrieben:

$$B = q/4.57 T + \log h + \log 0.0114 \quad \text{oder}$$

$$B = q/4.57 T + \log h - 1.94.$$

Man entnimmt den Kurven den Wert für q , sowie den zu einer bestimmten Temperatur gehörenden Wert $\log h$ ($T = 468^\circ$, $1/T = 1.35 \cdot 10^{-3}$).

Abb. 5' Umsätze an den einzelnen Glasflächen

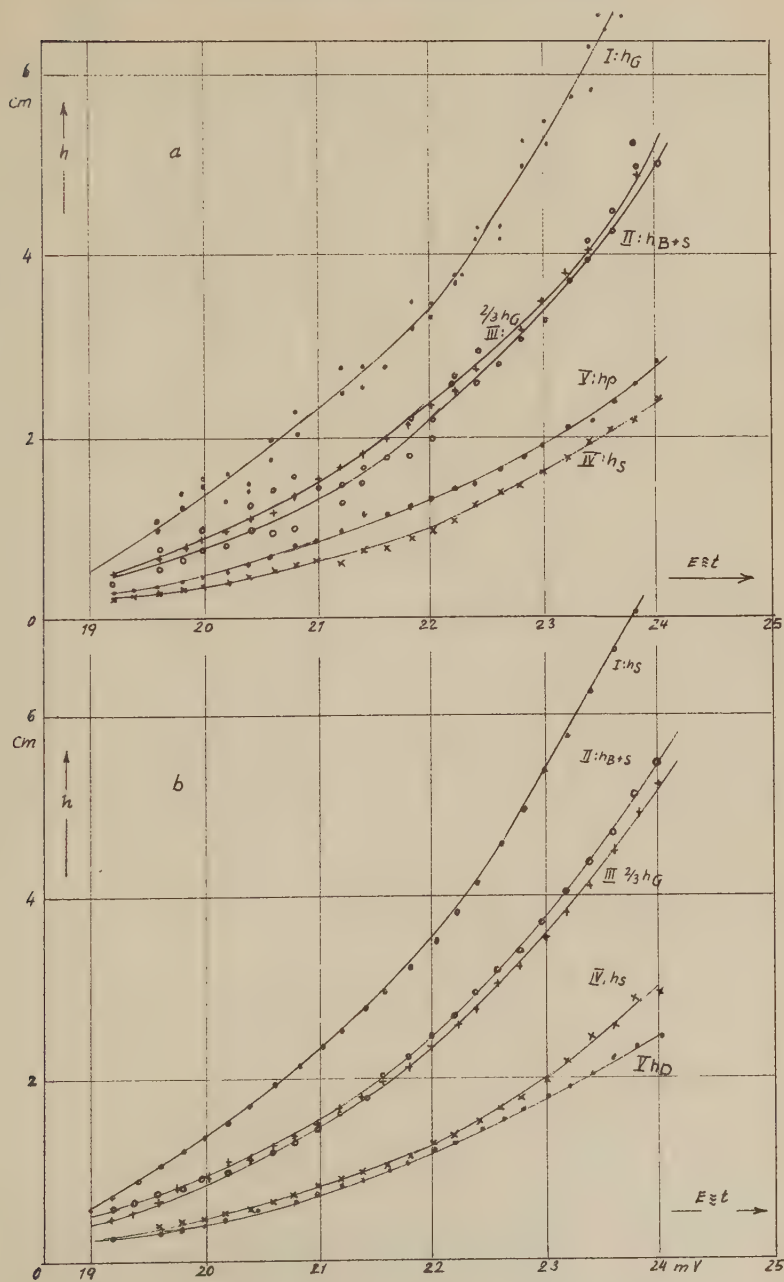


Abb. 6 Temperaturabhängigkeit des Faktors F

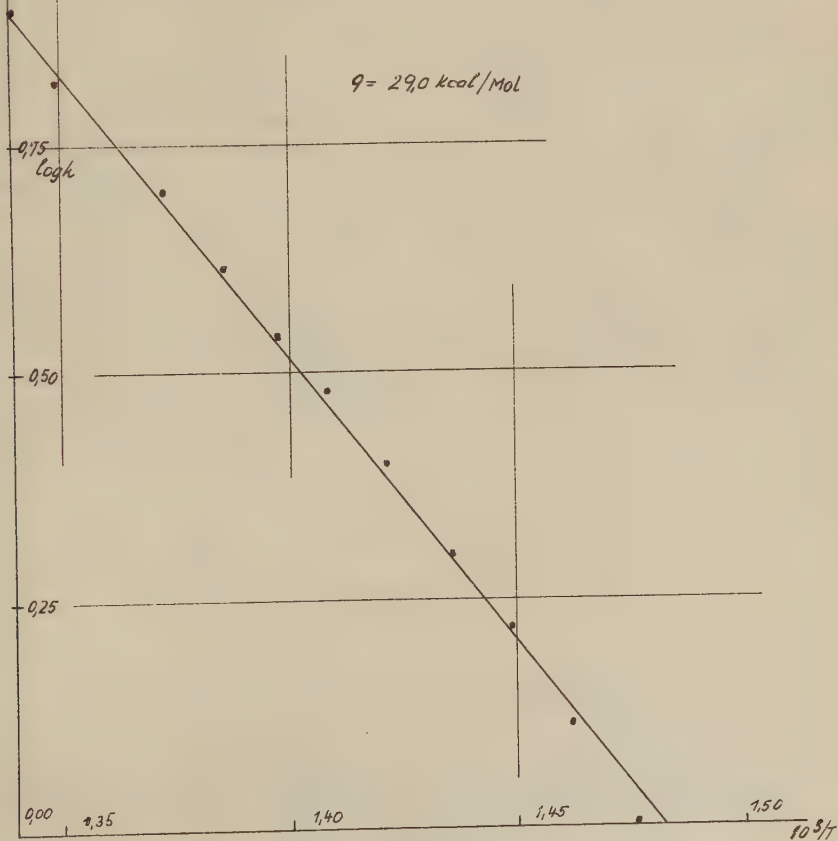
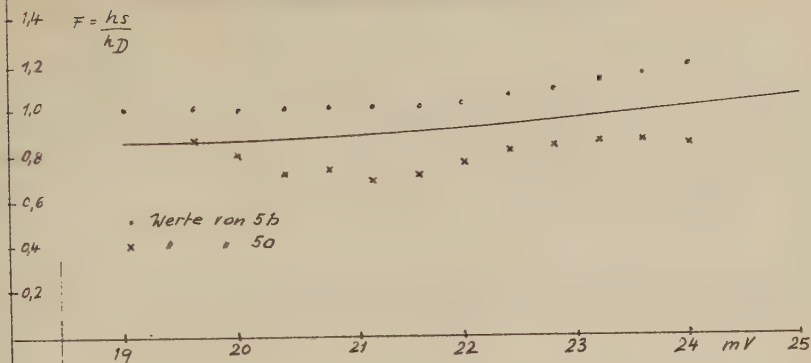


Abb. 7 q von HCOOH an Glas

2. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor an Glas.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Häufigkeitsfaktors wurden die Werte h_B verwendet, die sich aus den Messungen von h_G bei voll eingetauchtem, nicht mit Metall gefülltem Glasgefäß ergaben (Abb. 7). Der Wert q errechnet sich zu 29.0 kcal/Mol, B zu 7.46. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt bei 468° 0.076 Mol $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ pro min. und cm^2 Glasoberfläche. (Diplomarbeit: $q = 22.0$, $B = 5.33$, $k_{468} = 0.073$ Mol $\text{CO}_2 + \text{H}_2/\text{cm}^2$ min).

Der grosse Unterschied der gefundenen q -Werte an Glas erklärt sich dadurch, dass sich die Oberfläche durch die Berührung mit den verschiedenen Legierungen und die Reinigungsmassnahmen verändert hat.

3. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor an reinem Zinn.

In Tabelle IV und Abb. 8, die eine Messung an reinem Sn wiedergeben, wird die Methode zur Bestimmung der Aktivierungsenergie an der Metalloberfläche durch Ausschaltung des Glaswertes veranschaulicht. Der Wert h_1 stellt den Umsatz an Metall und effektiver Seitenfläche bei unvollständig eingetauchtem Glasgefäß dar (Kurve II in Abb. 8). Daraus wird die Aktivierungsenergie q^X (Me + Glas) und die Reaktionsgeschwindigkeit k_{468}^X berechnet. Der Wert h_3 ist der Umsatz an Metall und Glas bei vollständig eingetauchtem Gefäß. Die Differenz ergibt, mit dem Faktor F multipliziert, den Glaswert (Kurve III). Der durch die Kurve III bestimmte Durchschnittswert wird von h_1 abgezogen, wodurch man zu h_{Me} kommt. Daraus wird in der Kurve I (Abb. 8) q , B und die Reaktionsgeschwindigkeit k_{468} für das Metall allein und k_{468}^X für Metall und Glas bestimmt. Die Messung von h_1 und h_3 geschieht bei steigender und fallender Temperatur. Die gefundenen Werte sind:

$$\begin{aligned} q^X &= 19.4 \text{ kcal/Mol} \\ k_{468}^X &= 0.13 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2 + \text{H}_2/\text{cm}^2 \text{ min} \\ q &= 17.0 \text{ kcal/Mol} \\ B &= 4.05 \\ k_{468} &= 0.105 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2 + \text{H}_2/\text{cm}^2 \text{ min.} \end{aligned}$$

Die zu Beginn jeder Legierungsreihe gemessenen Werte für q an Sn (siehe die Tabellen bei den einzelnen Legierungen) ergeben einen Durchschnitt von

$$17.0 \pm 1.5 \text{ kcal/Mol.}$$

Für die folgenden Legierungsreihen sind die Kurven aus Platzgründen weggelassen. Die Werte für q^X , q , B und k_{468} sind in Tabellenform angegeben.

Tabelle IV Messwerte an reinem Zinn

Temp.	$10^3/T$	$h_1 \uparrow$	$h_3 \uparrow$	Δh	$\Delta h \cdot F$	$h_{Me} \uparrow$	$h_1 \downarrow$	$h_3 \downarrow$	Δh	$\Delta h \cdot F$	$h_{Me} \downarrow$
(mV)	(1/°K)	(cm)	(cm)	(cm)	(cm)	(cm)	(cm)	(cm)	(cm)	(cm)	(cm)
20.0	1.462	3.8	4.0	0.2	0.2	3.6	4.0	4.2	0.2	0.2	3.8
20.2	1.456	3.5	4.5	1.0	0.9	3.3	4.0	4.2	0.2	0.2	3.8
20.4	1.449	4.2	5.0	0.8	0.7	3.9	4.2	4.6	0.4	0.4	4.0
20.6	1.443	4.5	4.5	0.0	0.0	4.1	4.5	5.0	0.5	0.4	4.1
20.8	1.436	4.6	4.8	0.0	0.2	4.2	4.9	5.2	0.3	0.3	4.3
21.0	1.429	4.8	6.0	1.2	1.1	4.3	5.2	5.6	0.4	0.4	4.7
21.2	1.422	5.2	6.2	1.0	0.9	4.7	5.0	6.0	1.0	0.9	4.5
21.4	1.416	5.5	6.5	1.0	0.9	4.9	6.0	6.6	0.6	0.6	5.4
21.6	1.409	5.8	6.5	0.7	0.6	5.1	6.3	7.0	0.6	0.6	5.6
21.8	1.403	6.0	7.0	1.0	0.9	5.3	6.3	7.7	1.4	1.2	5.6
22.0	1.398	6.5	7.2	0.7	0.7	5.7	7.0	8.0	1.0	0.9	6.2
22.2	1.393	7.2	8.5	1.3	1.2	6.3	7.5	8.5	1.0	0.9	6.6
22.4	1.386	7.8	9.0	1.2	1.1	6.8	8.0	9.0	1.0	0.9	7.0
22.6	1.380	8.5	9.7	1.2	1.1	7.4	8.3	9.5	1.2	1.1	7.2
22.8	1.373	8.8	10.2	1.4	1.3	7.6	9.0	10.2	1.2	1.1	7.7
23.0	1.367	9.3	10.8	1.3	1.3	8.0	9.5	11.2	1.7	1.6	8.2
23.2	1.362	10.0	11.5	1.5	1.5	8.5	10.1	11.8	1.7	1.6	8.6
23.4	1.356	10.5	12.0	1.5	1.5	8.8	11.0	12.5	1.5	1.5	9.3
23.6	1.350	11.0	12.8	1.8	1.8	9.1	11.5	13.2	1.8	1.8	9.6
23.8	1.344	11.6	13.5	1.9	1.9	9.5	12.0	14.5	2.5	2.5	9.9
24.0	1.340	12.1	15.0	2.9	2.9	9.9	12.8	15.0	2.2	2.2	10.6
24.2	1.333	13.0	15.2	2.2	2.2	10.6	13.0	16.2	3.2	3.2	10.6
24.4	1.326	13.8	16.1	2.3	2.3	11.1	14.0	17.0	3.0	3.1	11.3
24.6	1.320	14.6	17.2	2.6	2.7	11.7	15.0	17.7	2.7	2.9	12.1
24.8	1.315	15.0	18.5	3.5	3.7	12.0	16.0	18.0	2.0	2.2	13.0
25.0	1.310	16.7	19.5	2.8	3.0	13.4	16.5	20.0	3.5	3.7	13.2

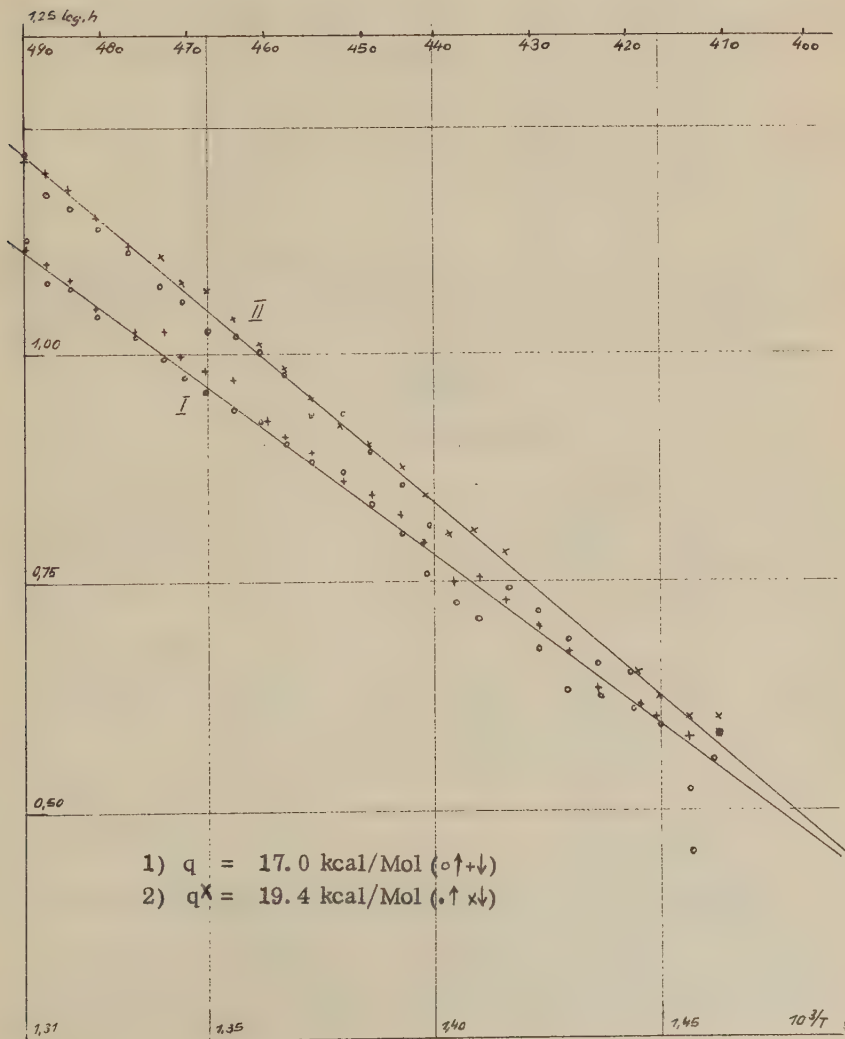
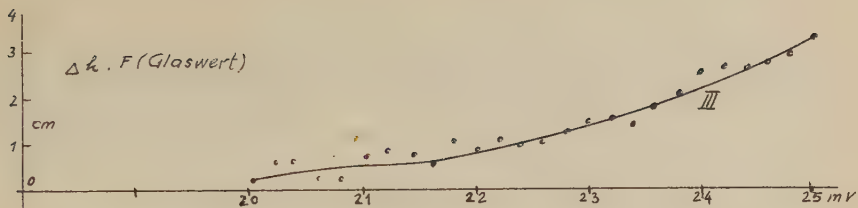


Abb. 8 q von HCOOH an Sn (Au-Reihe)

4. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor an Sn-Ag-Legierungen.

Abb. 12 (S.24c) zeigt die Schmelzkurve des Systems Sn-Ag nach HANSEN (Lit. 11). Für die Legierungen wurde Feinsilberdraht (0.1 mm) von Degussa verwendet, der sich im geschmolzenen Zinn gut löste. Es wurde mit folgenden Legierungen gearbeitet:

1. 70 g Sn (Kontrollmessung) = 0.0 At. -% Ag
2. 70 g Sn + 0.635 g Ag = 0.9 At. -% Ag
3. 70 g Sn + 3.345 g Ag = 5.0 At. -% Ag
4. 70 g Sn + 7.05 g Ag = 10.0 At. -% Ag
5. 70 g Sn + 15.89 g Ag = 20.0 At. -% Ag
6. 70 g Sn + 21.19 g Ag = 25.0 At. -% Ag

Grössere Ag-Zusätze verbietet der steigende Schmelzpunkt.

Die Werte für q^x , k_{468}^x , q , B und k_{468} sind in Tabelle V angegeben. In Abb. 13 (S. 24c) sind die Werte für q gegen At. -% Ag aufgetragen.

Tabelle V
Sn-Ag-Legierungen

At. -% Ag	0.0	0.9	5.0	10.0	20.0	25.0
q^x (kcal/Mol)	18.6	19.6	19.0	18.4	18.4	18.4
k_{468}^x (cm ³ /cm ² min)	0.23	0.25	0.27	0.26	0.26	0.26
q (kcal/Mol)	16.7	18.2	18.1	16.9	16.4	16.5
B	4.16	4.68	4.71	4.345	4.47	4.19
k_{468} (cm ³ /cm ² min)	0.17	0.21	0.23	0.22	0.23	0.20

5. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor an Sn-Au-Legierungen.

Abb. 14 (S. 24d) zeigt die Schmelzkurve des Systems Sn-Au nach HANSEN (Lit. 11). Für die Legierungen wurde Feingoldblech (0.1 mm) von Degussa verwendet, das in Form von kleinen Streifen in das geschmolzene Metall geworfen

wurde und sich darin gut löste. Es wurde mit folgenden Legierungen gearbeitet:

1.	70 g Sn (Kontrollmessung)	=	0.0 At. -% Au
2.	70 g Sn + 1.17 g Au	=	1.0 At. -% Au
3.	70 g Sn + 2.36 g Au	=	2.0 At. -% Au
4.	70 g Sn + 3.58 g Au	=	3.0 At. -% Au
5.	70 g Sn + 6.10 g Au	=	5.0 At. -% Au
6.	70 g Sn + 9.42 g Au	=	7.5 At. -% Au
7.	70 g Sn + 12.9 g Au	=	10.0 At. -% Au
8.	70 g Sn + 20.5 g Au	=	15.0 At. -% Au
9.	70 g Sn + 29.0 g Au	=	20.0 At. -% Au
10.	70 g Sn + 49.7 g Au	=	30.0 At. -% Au.

Wegen des hohen Schmelzpunktes der Legierungen mit höheren Au-Zusätzen ist es leider nicht möglich, im Gebiet der Hume-Rothery-Phasen zu arbeiten.

Die Werte für q^X , k_{468}^X , q , B und k_{468} sind in Tabelle VI angegeben. In Abb. 15 (S.24d) sind die Werte für q gegen At. -% Au aufgetragen.

6. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor an Sn-Cd-Legierungen.

Abb. 16 zeigt die Schmelzkurve des Systems Sn-Cd nach HANSEN (Lit. 11). Für die Legierungen wurde Cadmium in Stangen (Riedel-de Haen) verwendet. Es wurde mit folgenden Legierungen gearbeitet:

1.	70 g Sn (Kontrollmessung)	=	0.0 At. -% Cd
2.	70 g Sn + 0.62 g Cd	=	1.0 At. -% Cd
3.	70 g Sn + 1.35 g Cd	=	2.0 At. -% Cd
4.	70 g Sn + 3.48 g Cd	=	5.0 At. -% Cd
5.	70 g Sn + 7.36 g Cd	=	10.0 At. -% Cd

Tabelle VI Sn-Au-Legierungen

At-% Au	$\overset{x}{q}$ (kcal/Mol)	$\overset{x}{k_{468}}$ (cm ³ /cm ² min)	q (kcal/Mol)	B	k_{468} (cm ³ /cm ² min)
Durchschn.	16.9 ± 0.7	0.204 ± 0.010	14.4 ± 0.8	3.62 ± 0.32	0.177 ± 0.007
20.0	16.7	0.221	14.3	3.70	0.198
	17.6	0.196	15.2	3.70	0.158
	16.7	0.194	15.4	3.80	0.136
Durchschn.	17.0 ± 0.5	0.204 ± 0.014	15.2 ± 0.3	3.73 ± 0.05	0.164 ± 0.031
30.0	16.3	0.250	14.2	3.50	0.202
	16.3	0.238	14.3	3.54	0.202
	16.5	0.222	15.3	3.81	0.189
Durchschn.	16.4 ± 0.2	0.237 ± 0.014	14.9 ± 0.6	3.62 ± 0.16	0.198 ± 0.007

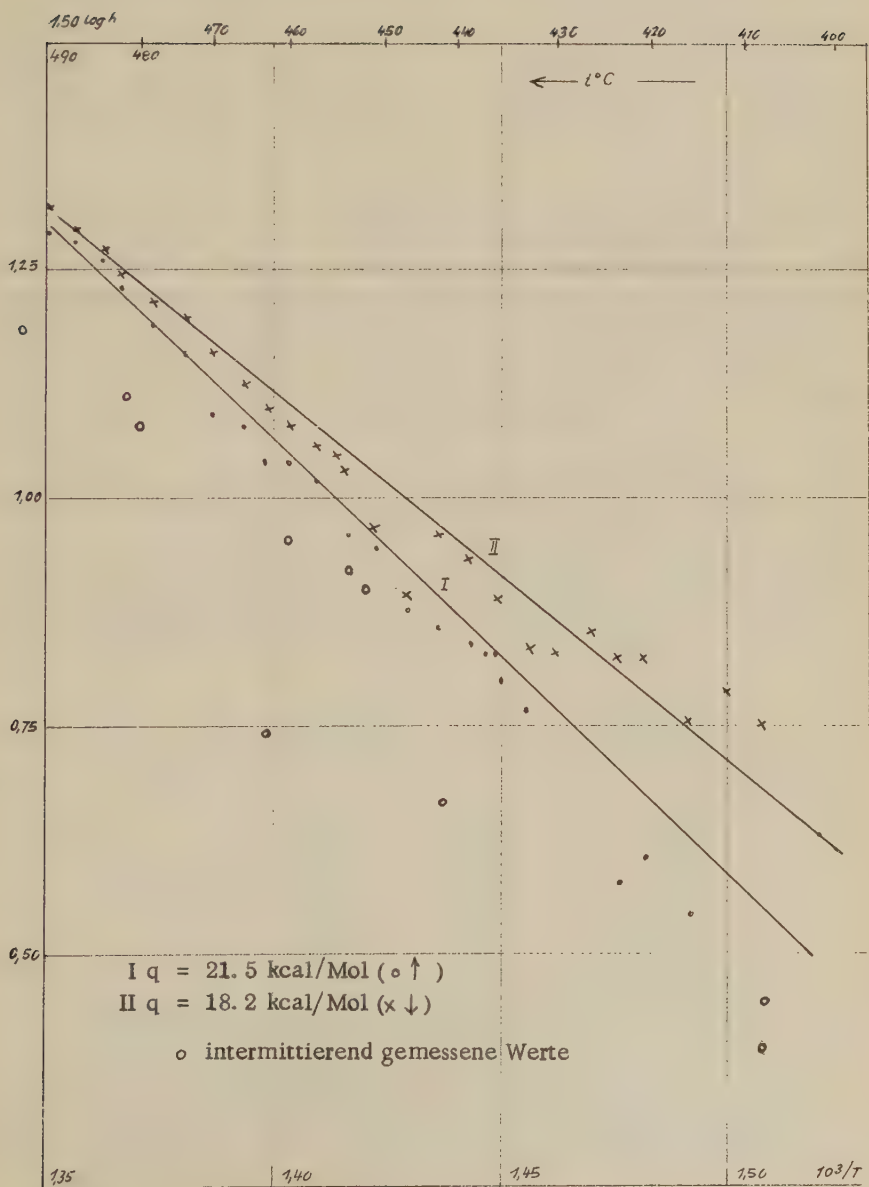


Abb. 9 q von HCOOH an $\text{Sn} + 10.0 \text{ At-\% Cd}$

Für 0.0 und 1.0 und 2.0 At. -% Cd wurden folgende Werte gefunden:

At. -% Cd	q^x (kcal/Mol)	k_{468}^x (cm ³ /cm ² min)	q (kcal/Mol)	B	k_{468} (cm ³ /cm ² min)
0.0	21.9	0.152	18.1	3.41	0.109
1.0	21.2	0.158	18.7	4.61	0.126
2.0	20.1	0.194	18.7	4.74	0.171

Bei 2.0 At. -% Cd war die Differenz zwischen h_3 und h_1 schon sehr niedrig, einige Werte in der Kurve $\Delta h \cdot F$ gegen mV waren sogar schon negativ. Dies deutete darauf hin, dass das Cd verdampft und sich an den kälteren Teilen des unvollständig eingetauchten Reaktionsgefäßes niederschlägt. Bei Temperaturerhöhung beginnt es dann zu katalysieren und täuscht eine höhere Aktivierungsenergie vor. Bei den Versuchen mit höheren Cd-Mengen wurde deshalb das Gefäß immer eingetaucht, wodurch natürlich nur noch die Aktivierungsenergie an Metall und $\frac{2}{3}$ der Gefäßsoberfläche gemessen werden kann.

Nach dieser Methode kann die Cd-Abscheidung an der Deckfläche, die jetzt nur wenig kälter als die Metalloberfläche ist, zurückgedrängt werden. Um zu q , B und k_{468} zu kommen, werden von den gemessenen Umsätzen h_3 die Umsätze an Boden- und Deckfläche bei voll eingetauchtem, nicht mit Metall gefüllten Glasgefäß (Kurve III, Abb. 5, S. 14a) abgezogen. In der folgenden Zusammenstellung sind nur die Werte q , B und k_{468} angegeben:

At. -% Cd	q (kcal/Mol)	B	k_{468} (cm ³ /cm ² min)
2.0	17.2	4.22	0.135
	18.4	4.57	0.135
Durchschn.	17.8	4.39	0.135
5.0	18.7	4.71	0.150
	19.2	4.93	0.181
Durchschn.	18.9	4.82	0.165

Die gefundenen Aktivierungsenergien sind sicher zu hoch, da sich auch im aufsteigenden Rohr Cd niedergeschlagen hat. Für die Legierungen mit 10 At. -% Cd wurde das aufsteigende Rohr mit einer zusätzlichen Heizspirale

erhitzt, um die Kondensation erst an der Abzweigung erfolgen zu lassen. Während der Messung wurde die Spirale dann ausgeschaltet. Der Glaswert wurde wie oben bestimmt. Die Aktivierungsenergie beträgt bei der Messung mit steigender Temperatur 21.8 kcal/Mol, mit fallender Temperatur 18.2 kcal/Mol (Abb. 9, Kurve I bzw. II). Diese Differenz kann wie folgt gedeutet werden: Während der Messung bei steigender Temperatur kondensiert Cd im aufsteigenden Rohr, der Umsatz erhöht sich, und es wird eine höhere Aktivierungsenergie vorgetauscht. Bei der folgenden Messung bei fallender Temperatur kondensiert neues Cd, die Kurve wird flacher, wobei die Umsätze bei den niedrigen Temperaturen gegenüber den anfangs bei den niedrigen Temperaturen gemessenen erhöht sind.

Als letztes wurde versucht, das Reaktionsgefäß bei eingeschalteter Zusatzspirale auf die jeweilige Messtemperatur zu bringen, dann die Zusatzspirale abzuschalten. Nachdem sie abgeschaltet war, sank der Umsatz in etwa 2 min auf einen Minimalwert (Messwert), um daraufhin wieder anzusteigen. Die folgenden Werte seien als Beispiel angegeben:

t (min)	2	4	14	38
mV	22.0	22.0	22.0	22.0
h (cm)	<u>8.3</u>	9.0	10.5	12.5

Die nach der letzten Methode bestimmten Werte (o in Abb. 9) liegen durchwegs unter den kontinuierlich gemessenen, aber auch hier scheint bei höheren Temperaturen die Kondensation des Cd schon so schnell zu erfolgen, dass zu hohe Aktivierungsenergien vorgetauscht werden.

Aus diesem Grund wurden keine Legierungen mit höheren Cd-Gehalten mehr gemessen. Zudem verstopfte sich das Rohr an der Abzweigung mit Cd, nachdem die Legierung mit 10 At. - % Cd etwa 4 Tage in der Apparatur erhitzt wurde. In Abb. 18 sind die Werte für q gegen At. - % Cd aufgetragen.

7. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor an Sn-Pb-Legierungen.

Abb. 19 zeigt die Schmelzkurve des Systems Sn-Pb nach HANSEN (Lit. 11). Für die Legierungen wurde Bleifolie (p. a. Merck) verwendet. Die Legierungen wurden von der Seite des Sn und der Seite des Pb her gemessen. Sie waren im einzelnen wie folgt zusammengesetzt:

1.	70 g Sn (Kontrollmessung)	=	0.0 At. - % Pb
2.	70 g Sn + 7.00 g Pb	=	5.0 At. - % Pb
3.	70 g Sn + 13.55 g Pb	=	10.0 At. - % Pb
4.	70 g Sn + 30.50 g Pb	=	20.0 At. - % Pb
5.	70 g Sn + 52.40 g Pb	=	30.0 At. - % Pb
6.	70 g Sn + 122.0 g Pb	=	50.0 At. - % Pb
7.	100 g Pb	=	0.0 At. - % Sn
8.	100 g Pb + 6.38 g Sn	=	10.0 At. - % Sn
9.	100 g Pb + 14.38 g Sn	=	20.0 At. - % Sn
10.	100 g Pb + 24.6 g Sn	=	30.0 At. - % Sn
11.	100 g Pb + 57.5 g Sn	=	50.0 At. - % Sn

Beim Atomverhältnis 1:1 wurde ein Teil der Legierung abgesaugt, nachdem gemessen worden war, und bei dem Niveau, das der ursprünglichen Menge Sn bzw. Pb entsprach, erneut gemessen. Damit sollte das ursprüngliche Flächenverhältnis Glas : Metall wiederhergestellt werden. Wie die folgenden Tabellen VIIa und VIIb, in denen q^X , k_{468}^X , q , B und k_{468} angegeben sind, zeigen, liegt der dabei auftretende Unterschied von q innerhalb der Fehlergrenze. In Abb. 21 sind die Werte von q gegen At. - % Pb aufgetragen.

8. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor an Sn-Bi-Legierungen.

Abb. 22 zeigt die Schmelzkurve des Systems Sn-Bi nach HANSEN (Lit. 11). Für die Legierungen wurde Wismut puriss., As-frei (Merck) verwendet. Es wurde mit folgenden Legierungen gearbeitet:

1.	70 g Sn (Kontrollmessung)	=	0.0 At. - % Bi
2.	70 g Sn + 2.51 g Bi	=	2.0 At. - % Bi
3.	70 g Sn + 6.47 g Bi	=	5.0 At. - % Bi
4.	70 g Sn + 13.66 g Bi	=	10.0 At. - % Bi
5.	70 g Sn + 35.40 g Bi	=	20.0 At. - % Bi

Tabelle VIIa Zinn-Blei-Legierungen

At. - % Pb	q^x (kcal/Mol)	k_{68}^x (cm ³ /cm ² min)	q (kcal/Mol)	B	k_{68} (cm ³ /cm ² min)
0.0	20.7 18.0	0.102 0.095	18.2 15.9	4.25 3.61	0.070 0.081
Durchschn.	19.3±1.4	0.099±0.004	17.1±1.2	3.93±0.32	0.076±0.006
5.0	20.6 20.3	0.122 0.112	17.5 17.9	4.14 4.25	0.090 0.090
Durchschn.	20.4±0.2	0.117±0.005	17.7±0.2	4.20±0.06	0.090±0.000
10.0	19.4 18.3	0.144 0.146	17.0 16.2	4.08 3.84	0.112 0.114
Durchschn.	18.9±0.6	0.145±0.001	16.6±0.4	3.96±0.12	0.113±0.001
20.0	18.9 17.7	0.183 0.205	16.6 16.7	4.06 4.22	0.139 0.188
Durchschn.	18.3±0.6	0.194±0.011	16.6±0.1	4.14±0.08	0.164±0.025
30.0	19.1 17.7	0.188 0.172	17.5 15.8	4.39 3.83	0.161 0.144
Durchschn.	18.4±0.7	0.180±0.008	16.7±0.9	4.11±0.28	0.152±0.009
50.0	19.5 19.9	0.139 0.129	15.6 16.4	3.59 3.88	0.097 0.106
x	{20.0 19.7	0.222 0.187	18.1 16.4	4.62 4.02	0.189 0.148
Durchschn.	19.8±0.3	0.169±0.046	16.6±1.3	4.03±0.52	0.135±0.046

Tabelle VIII Blei-Zinn-Legierungen

At-% Sn	q^x (kcal/Mol)	k_{68}^x (cm ³ /cm ² min)	q (kcal/Mol)	B	k_{68} (cm ³ /cm ² min)
0.0	22.6 22.5	0.081 0.080	19.0 17.1	4.39 3.77	0.060 0.052
Durchschn.	22.5 ± 0.1	0.080 ± 0.001	18.1 ± 1.0	4.08 ± 0.31	0.056 ± 0.004
10.0	23.6 22.4	0.109 0.111	20.0 18.1	4.92 4.26	0.074 0.080
Durchschn.	23.0 ± 0.6	0.110 ± 0.001	19.0 ± 1.0	4.59 ± 0.33	0.077 ± 0.003
20.0	22.4 22.0	0.119 0.119	19.4 19.3	4.66 4.55	0.085 0.089
Durchschn.	22.2 ± 0.2	0.119 ± 0.000	19.4 ± 0.1	4.60 ± 0.06	0.087 ± 0.002
30.0	21.5 20.9	0.095 0.091	18.5 17.3	4.38 3.86	0.082 0.055
Durchschn.	21.2 ± 0.3	0.093 ± 0.002	17.9 ± 0.6	4.12 ± 0.27	0.069 ± 0.014
50.0	21.8 20.6	0.093 0.106	18.9 17.0	4.41 3.94	0.071 0.081
x	21.1 21.1	0.140 0.127	17.6 17.2	4.19 4.03	0.097 0.089
Durchschn.	21.2 ± 0.6	0.114 ± 0.024	17.7 ± 1.2	4.14 ± 0.24	0.085 ± 0.013

x = Werte bei teilweise abgeseugter Legierung

Nachdem die Umsätze bei 20.0 At. - % Bi praktisch den Glaswert erreicht hatten (s. Abb. 10), war es interessant, zu untersuchen, ob diese Tendenz zum reinen Bi hin anhielt oder ob die Umsätze wieder auf messbare Werte anstiegen. Es wurde deswegen an reinem Bi (70 g) gemessen. Die Ergebnisse (s. Abb. 11) zeigen, dass es sich bei den gefundenen Umsätzen der Kurve 2 praktisch nur um den Glaswert handelt. Die Werte für q^x , k_{468}^x , q , B und k_{468} sind in Tabelle VIII angegeben. Abb. 23 zeigt die Werte für q in Abhängigkeit von den At. - % Bi.

Tabelle VIII
Sn-Bi-Legierungen

At. - % Bi	q^x (kcal/Mol)	k_{468}^x (cm ³ /cm ² min)	q (kcal/Mol)	B	k_{468} (cm ³ /cm ² min)
0.0	20.8	0.154	19.4	4.87	0.135
2.0	20.4	0.141	19.4	4.81	0.120
5.0	21.8	0.126	18.8	4.63	0.092
10.0	18.2	0.083	15.7	3.39	0.055
20.0	23.2	0.081	(9)	(1.02)	(0.023)
100.0	24.3	0.054	(13)	(2.27)	(0.027)

Der Wert $q = 19.4$ kcal/Mol für das reine Zinn fällt aus dem Rahmen des aus den bisherigen Messungen ermittelten Durchschnittswertes von 17.0 kcal/Mol heraus. Diese Tatsache ist aus dem geringen Glaswert zu erklären, der z. B. bei 468° 0.019 cm³/cm² min ($k^x - k$) beträgt und somit z. T. unterhalb der Fehlergrenze für eine Legierung liegt (z. B. 0.046 bei 50 At. - % Pb). Man darf also auch hier für das reine Zinn eine Aktivierungsenergie annehmen, die etwa 17.0 ± 1.5 kcal beträgt.

9. Gesamtergebnis

In Abb. 13, 15, 18, 21 und 23 sind die Aktivierungsenergien gegen die Atomprozentage aufgetragen. Daneben sind die Schmelzkurven der entsprechenden Systeme angegeben. Für die Systeme Sn-Cd, Sn-Pb und Sn-Bi sind zudem noch die von MATUYAMA (Lit. 12) bestimmten Leitfähigkeitswerte oberhalb des Schmelzpunktes angegeben.

Für das System Sn-Ag liegen die Aktivierungsenergien innerhalb der Fehlergrenzen für das reine Zinn. Das kleine Maximum bei 0.9 At. - % Ag dürfte nicht reell sein, ebenso wie das bei 1.9 At.-% Cu (17.7 kcal/Mol) in der Diplomarbeit auftretende.

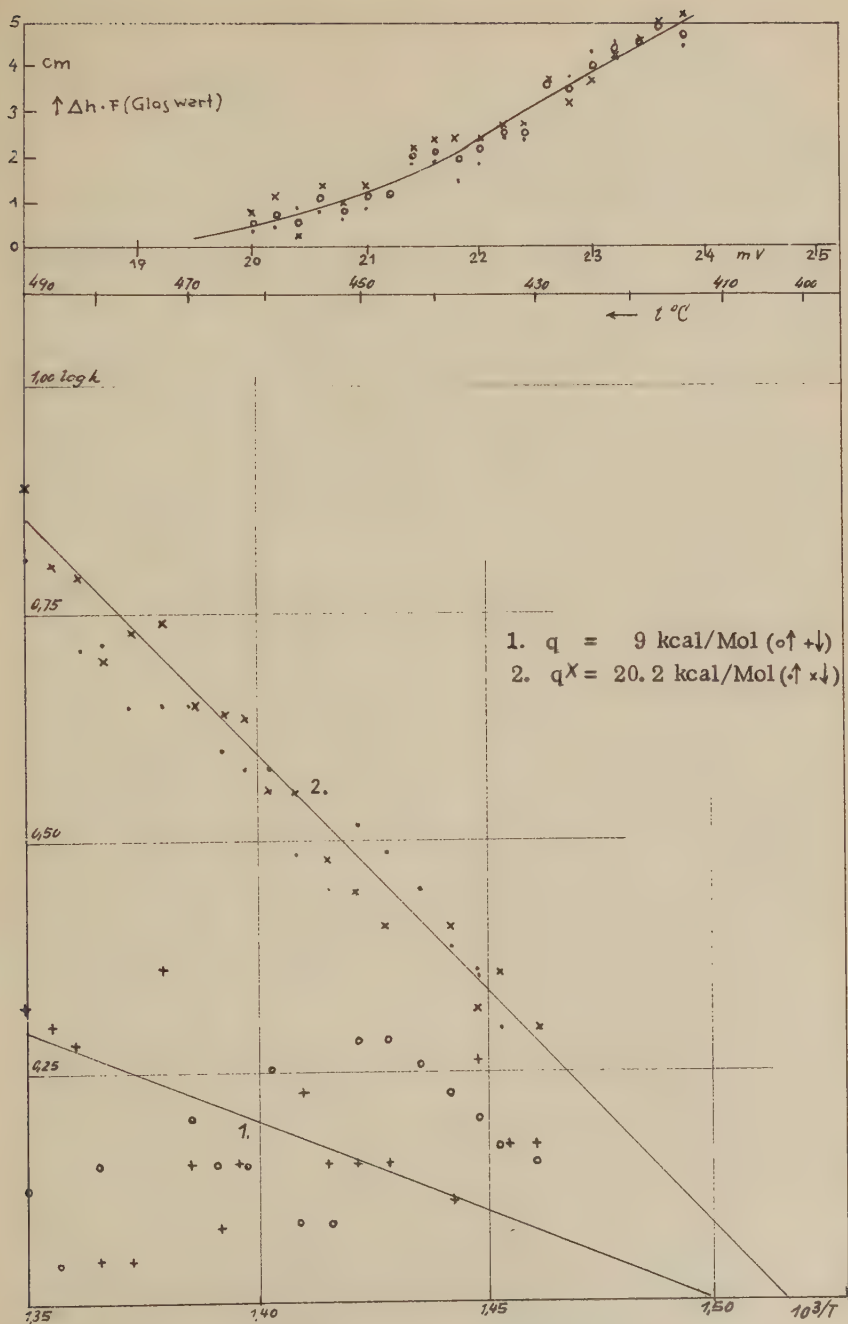


Abb. 10 q von $HCOOH$ an $Sn + 20.0 \text{ At. } -\% \text{ Bi}$

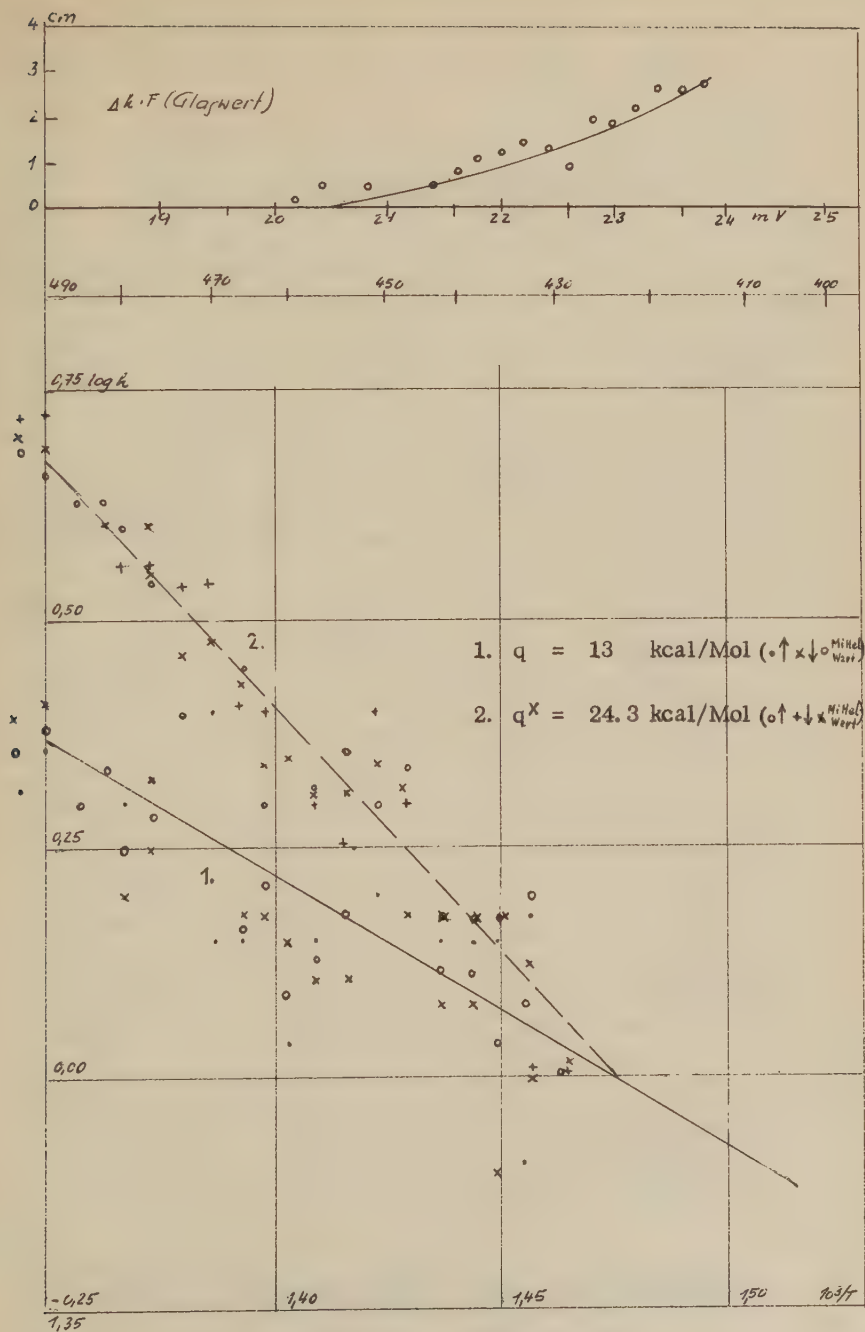


Abb. 11 q von HCOOH an Bi

Abb. 12 Zustandsdiagramm des Systems Sn-Ag

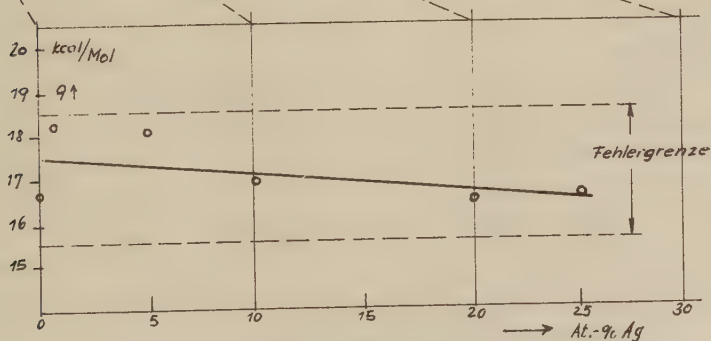
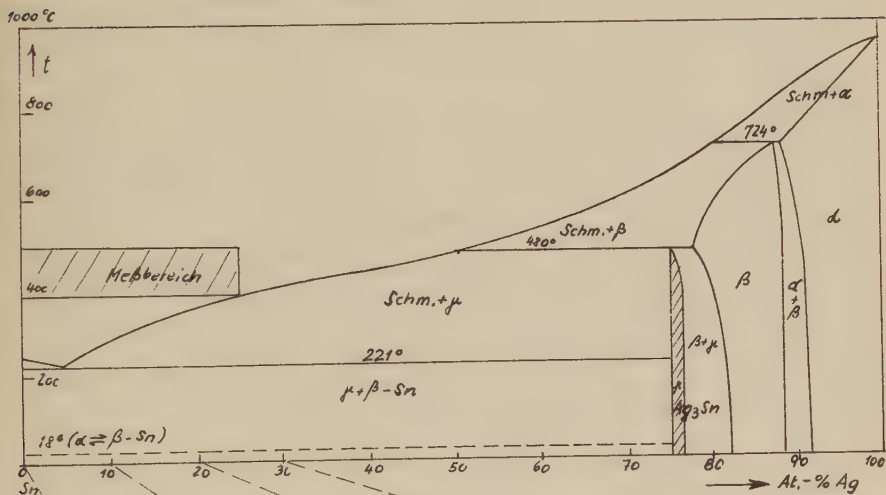


Abb. 13 Aktivierungsenergien von Sn-Ag-Legierungen

Abb. 14 Zustandsdiagramm des Systems Sn-Au

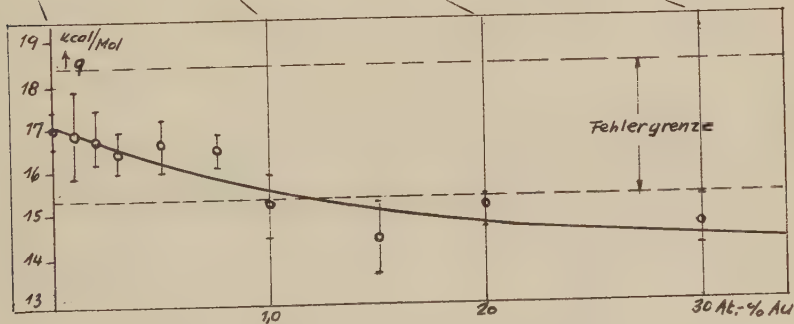
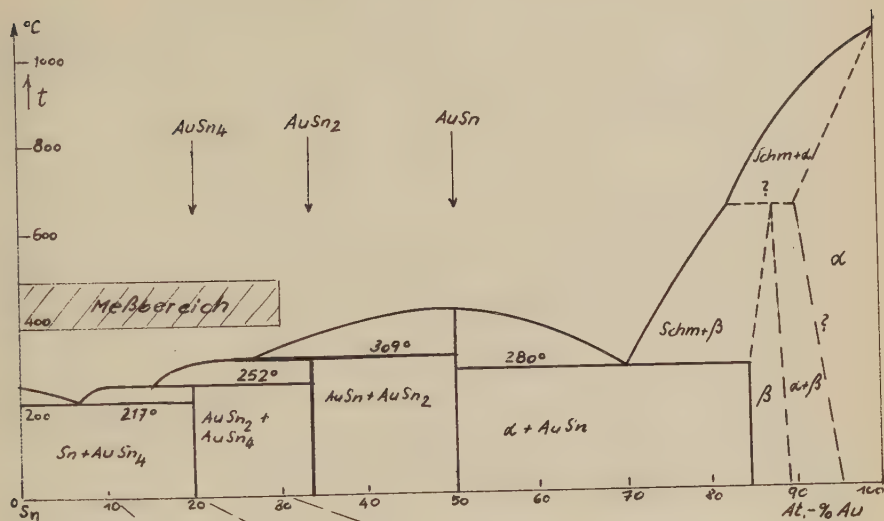


Abb. 15 Aktivierungsenergie an Sn-Au-Legierungen

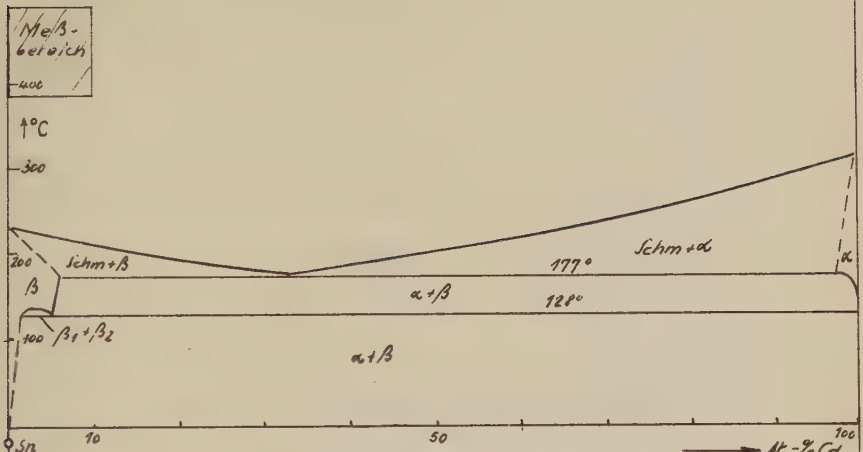


Abb. 16 Zustandsdiagramm des Systems Sn-Cd

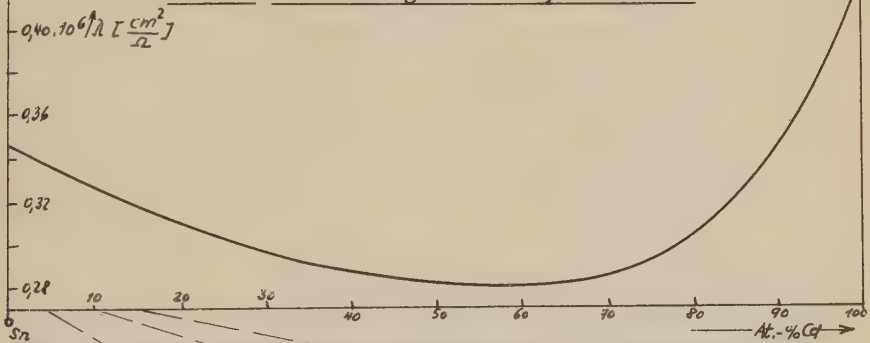


Abb. 17 Molare Leitfähigkeiten von flüssigen Sn-Cd-Legierungen bei 300°

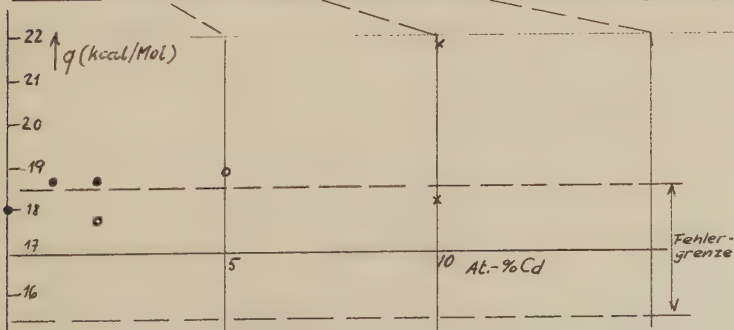


Abb. 18 Aktivierungsenergie an Sn-Cd-Legierungen

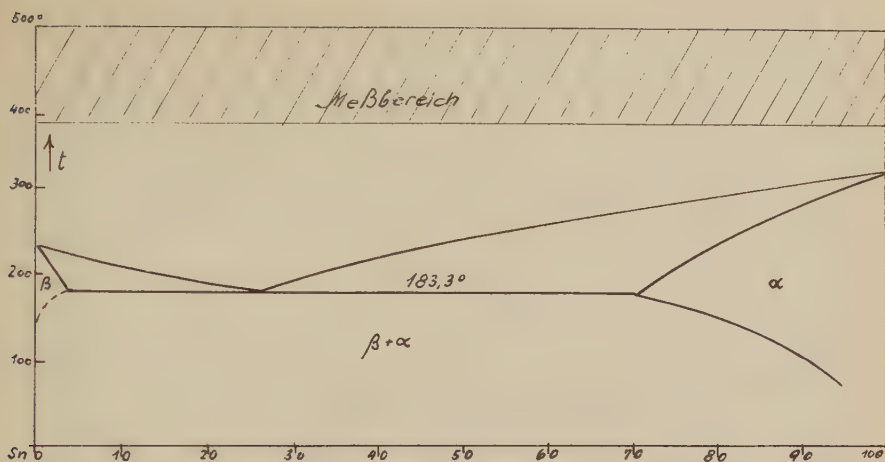


Abb. 19 Zustandsdiagramm des Systems Sn-Pb

At.-% Pb

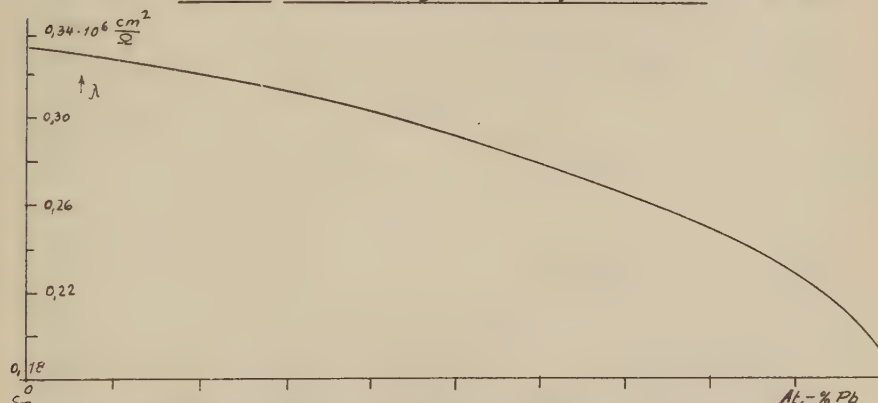


Abb. 20 Molare Leitfähigkeiten von flüssigen Sn-Pb-Legierungen bei 400°

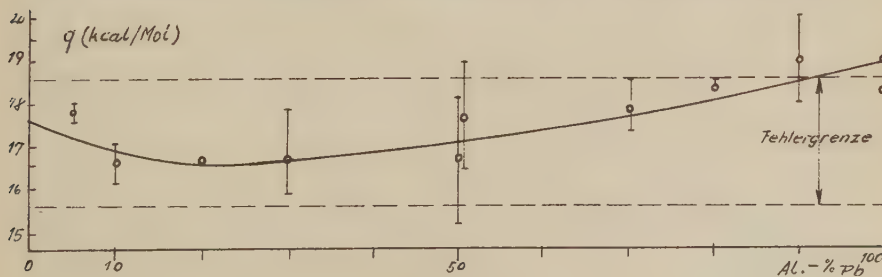


Abb. 21 Aktivierungsenergie an Sn-Pb-Legierungen

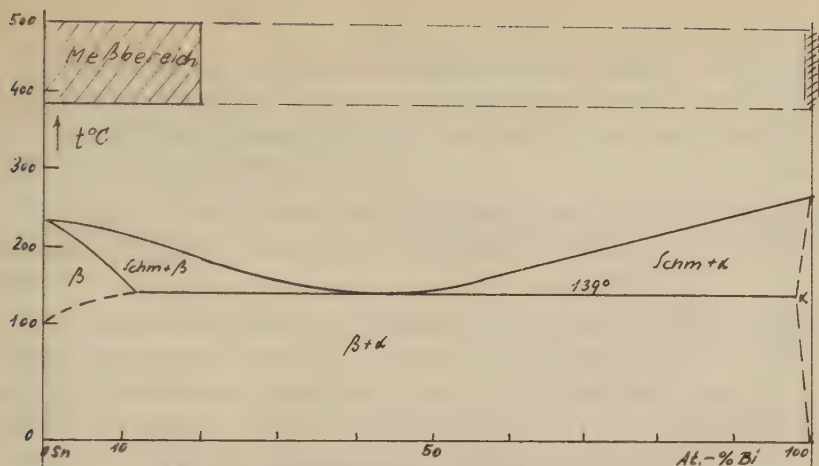


Abb. 22 Zustandsdiagramm des Systems Sn-Bi

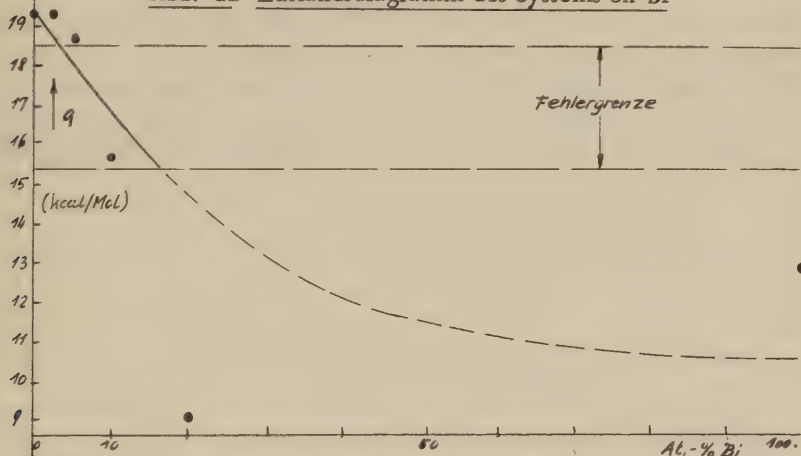


Abb. 23 Aktivierungsenergie an Sn-Bi-Legierungen

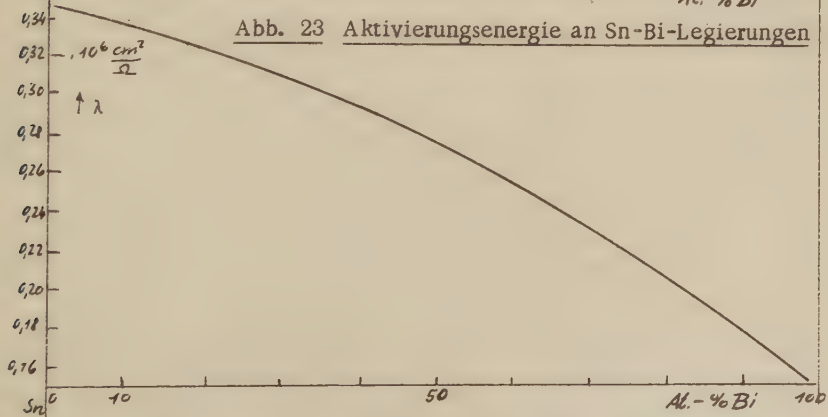


Abb. 24 Molare Leitfähigkeiten von flüssigen Sn-Bi-Legierungen bei 282°

Im System Sn-Au, das eine ähnliche elektronische Struktur haben dürfte, tritt dieses Maximum bei kleinen Au-Gehalten nicht mehr auf. Man findet eine kontinuierliche Abnahme von 17.0 kcal/Mol für das reine Sn auf 14.9 kcal/Mol für die Legierung mit 30.0 At. -% Au.

Für das System Sn-Cd kann unter Bezugnahme auf das auf S. 19 - 20 gesagte nichts über die Änderung der Aktivierungsenergie bei Zusatz von Cd ausgesagt werden.

Im System Sn-Pb scheint die Aktivierungsenergie vom Zinn zum Blei hin langsam anzusteigen, um bei 80.0 At. -% Pb einen Maximalwert von 19.4 kcal/Mol zu erreichen, worauf ein Abfall auf 18.1 kcal/Mol eintritt. Da dieses Maximum nur knapp über der Fehlergrenze liegt, ist bei der Beurteilung einer Änderung der Aktivierungsenergie mit der Zusammensetzung Vorsicht am Platze.

Bei den Sn-Bi-Legierungen fällt die Aktivierungsenergie auf etwa 9 kcal/Mol bei 20.0 At. -% Bi. Für den höheren Ausgangswert für reines Zinn gilt das auf S. 24 gesagte. Der Endwert 9 kcal/Mol hat eine grössere Fehlergrenze, da der Anteil des schwerer zu bestimmenden Glaswertes gegenüber dem Umsatz am Metall erhöht ist. Das gleiche gilt für $q = 13$ kcal/Mol für das reine Wismut.

VL. Diskussion

1. Häufigkeitsfaktor

Trägt man die Werte B gegen die zugehörigen Werte von q auf und verbindet die stark streuenden Punkte zu einer Geraden (Abb. 25), so gilt für diese Gerade:

$$B = m \cdot q + B_0 \quad (\text{Gl. 13})$$

oder

$$k_0 = 10^{m \cdot q + B_0} \quad (\text{Gl. 14})$$

In der Gleichung

$$k = 10^B \cdot e^{-q/RT} \quad (\text{Gl. 9})$$

wird der Zuwachs des Faktors $e^{-q/RT}$ bei fallendem q durch die Abnahme des Faktors 10^B bei fallenden B kompensiert. Diese Erscheinung, die bei sehr vielen Katalysatoren auftritt, bezeichnet man als Kompensationseffekt oder nach SCHWAB als Theta-(Θ)-regel.

Von CONSTABLE (Lit. 14) wurde auf Grund der Annahme einer zufälligen Verteilung der aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche theoretisch eine Beziehung für k_0 abgeleitet:

$$k_0 = a \cdot e^{q/h}, \quad (\text{Gl. 15})$$

worin h der Verteilungsparameter der aktiven Zentren ist. SCHWAB u. CREMER (Lit. 15) nahmen eine thermodynamische Verteilung der Gleichgewichtszentren an und setzten für

$$h = R \cdot \Theta, \quad (\text{Gl. 16})$$

worin Θ die Temperatur ist, bei der die aktiven Zentren „eingefroren“ werden, das ist die Herstellungstemperatur des Katalysators.

Durch Kombination der Gl. 14, 15 und 16 wird

$$a \cdot e^{q/R\Theta} = 10^{m \cdot q + B_0} \quad (\text{Gl. 17})$$

oder

$$\frac{q}{2.303 \cdot R\Theta} + \frac{a}{2.303} = m \cdot q + B_0.$$

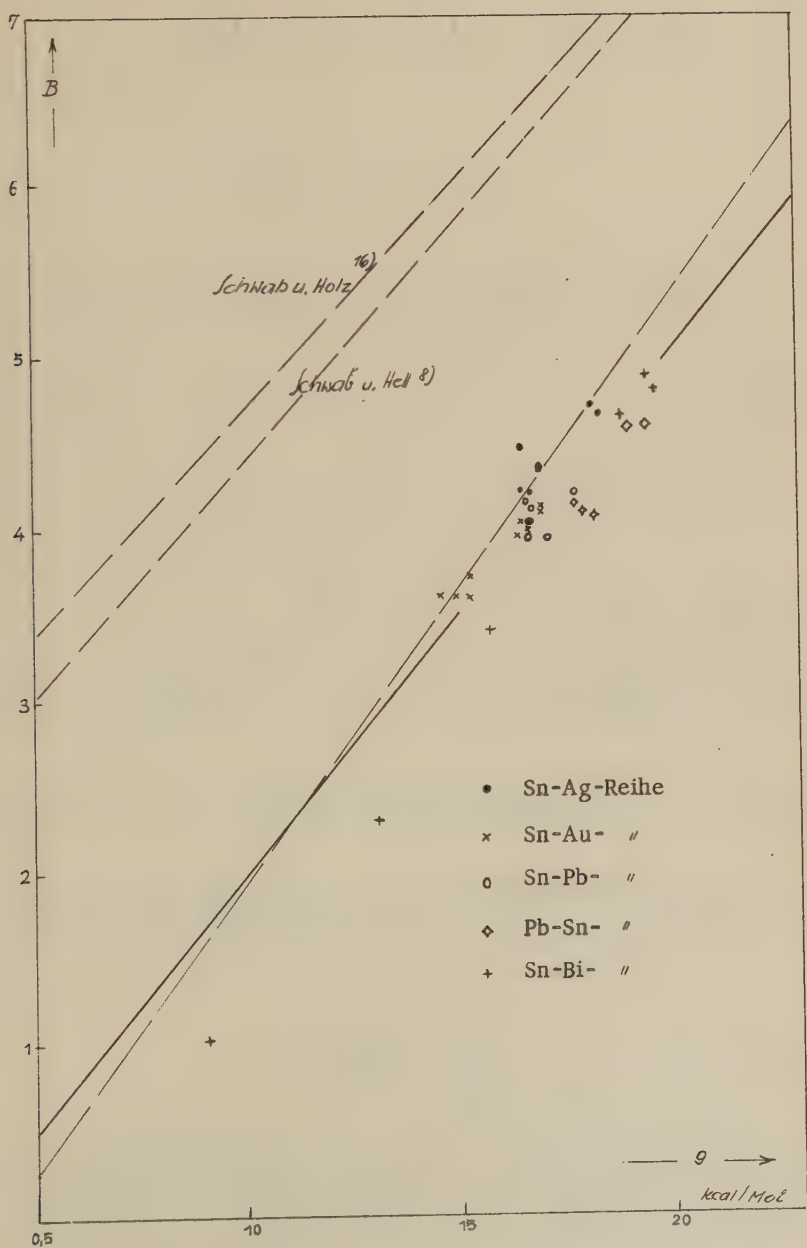


Abb. 25 Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor

Daraus lässt sich Θ bestimmen:

$$\Theta = \frac{1}{2.303 \cdot R \cdot m} = \frac{1}{4.57 \cdot m} = \frac{\Delta q}{\Delta B \cdot 4.57}$$

In unserem Fall wird

$$\Theta = \frac{10.0 \cdot 10^3}{3.0 \cdot 4.57} = 730^\circ \text{K} = 457^\circ \text{C}.$$

Wie aus Abb. 25 zu ersehen ist, ist dieser Wert nicht allzu genau. Zum Vergleich sei der in der Diplomarbeit gefundene Wert $\Theta = 369^\circ$ angegeben, für den die Messpunkte nicht so stark streuten. Die Bedingung für die Θ -Regel, dass alle Arrheniusgeraden sich in einem Punkt schneiden, ist demnach nicht mehr gegeben. Nimmt man für Θ einen Wert von $457 \pm 90^\circ$ an und betrachtet diesen Wert als die Einstelltemperatur der aktiven Zentren des Katalysators, so bewegt er sich etwa im Messbereich, was mit den Vorstellungen von SCHWAB u. CREMER (Lit. 15) übereinstimmen würde. Da in der vorliegenden Arbeit bis 490° , in der Diplomarbeit nur bis 470° gearbeitet wurde, könnte man den höheren Wert durch die höhere Einstelltemperatur erklären.

In Abb. 25 sind die von SCHWAB u. HOLZ (Lit. 16) an festen Legierungen mit Ag als Grundmetall und die von SCHWAB u. HELL (Lit. 8) an flüssigen Amalgamen gefundenen B-q-Diagramme als gestrichelte Linien eingezeichnet. Die Werte sind extrapoliert, da diese Legierungen meist Aktivierungsenergien über 20.0 kcal/Mol haben.

Die B-Werte liegen durchwegs um zwei Einheiten höher als bei den flüssigen Zinnlegierungen, d. h. die absolute Geschwindigkeitskonstante ist etwa 100mal grösser.

Es erhebt sich die Frage, ob die experimentell gefundenen Werte von B oder log k_0 theoretisch zu deuten sind.

Für k_0 gilt auf Grund kinetsicher Überlegungen (Lit. 17):

$$k_0 = \frac{f \cdot \delta \cdot v}{V_m} \left[\frac{\text{Mol}}{\text{sec}} \right], \quad (\text{Gl. 18})$$

worin F die aktive Oberfläche des Katalysators (in unserem Fall 1 cm^2), δ die Dicke der Adsorptionsschicht (etwa 10^{-8} cm), v die Schwingungsfrequenz (etwa 10^{13} sec^{-1}) und V_m das Molvolumen (Ameisensäure = $33.4 \text{ cm}^3/\text{Mol}$) ist. In unserem Fall ist der Umsatz in cm^3/min angegeben; pro Mol Ameisensäure

werden 2 Mol Gas entwickelt ($H_2 + CO_2$). Gl. 18 muss deshalb umgeschrieben werden:

$$k_o = \frac{F \cdot \delta \cdot v}{V_m} \cdot 2 \cdot 22.4 \cdot 10^3 \cdot 60 \left[\frac{cm^3}{min} \right] \quad (Gl. 19)$$

Nach dem Einsetzen der Zahlenwerte wird

$$k_o = \frac{1 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{13} \cdot 2 \cdot 22.4 \cdot 10^3 \cdot 60}{33.4} = 8.05 \cdot 10^9$$

daraus

$$B = \log k_o = 9.906.$$

Dieser Wert liegt etwa 5-8.5 Einheiten über den gemessenen B-Werten. Zudem wird die Veränderung von B in Abhängigkeit von q nicht berücksichtigt. Die Versuchsergebnisse können durch den obigen Ansatz also nicht erklärt werden.

Ein verfeinerter Ansatz der ARRHENIUSschen Gleichung sollte neben dem Wahrscheinlichkeitsfaktor $e^{-q/RT}$ und der absoluten Geschwindigkeitskonstante ein weiteres Glied enthalten, in das die Aktivierungsenergie q eingeht.

Der Ansatz von HINSHELWOOD (Lit. 18) berücksichtigt dieses Glied. Danach soll sich bei mehratomigen Molekeln die Aktivierungsenergie auf mehrere Freiheitsgrade f der Molekülschwingungen verteilen. Man erhält für die Reaktionsgeschwindigkeit k den Ausdruck

$$k = k_o \cdot \frac{(q/RT)^{f-1}}{(f-1)!} \cdot e^{-q/RT}, \quad (Gl. 20)$$

der bei $f = 1$ in die ursprüngliche ARRHENIUS-Gleichung übergeht. Aus Gl. 20 lässt sich der experimentelle Wert von B berechnen:

$$B_{exp} = B_{theor} + \log \frac{(q/RT)^{f-1}}{(f-1)!}. \quad (Gl. 21)$$

Da B_{exp} bei unseren Messungen viel kleiner als B_{theor} ist, müsste der Ausdruck $\log \frac{(q/RT)^{f-1}}{(f-1)!}$ negativ werden.

Das wäre nur möglich, wenn die Zahl der Freiheitsgrade und die Reaktionstemperatur sehr hoch würde. Bei den verwendeten Messtemperaturen und der

gegebenen Anzahl Freiheitsgrade (Ameisensäure: $3n - 6 = 9$, Metall 6) ist das jedoch noch nicht der Fall. Die HINSHELWOOD -Gleichung kann also nur B-Werte erklären, die über dem theoretischen Wert liegen.

2. Aktivierungsenergien

Die Ergebnisse an den Systemen Sn-Ag und Sn-Cd erlauben es nicht, Schlüsse auf den Zusammenhang der Aktivierungsenergie mit irgendwelchen anderen Legierungseigenschaften zu ziehen. Sie werden deshalb nicht weiter behandelt, sondern nur die Zusätze, die einen Einfluss haben.

Es soll hier versucht werden, die Änderung der Aktivierungsenergie durch die elektronische Struktur der Legierungen zu erklären. Zuerst werden die Verhältnisse für das reine Zinn betrachtet.

Über die elektronische Struktur des Zinns, insbesondere im flüssigen Zustand, ist wenig bekannt. PAULING (zit. nach Adv. in Catalysis VII, 9) nimmt für das metallische Zinn an, dass die beiden 5-s-Elektronen eine vollbesetzte Schale bilden, und die Valenz durch die 5-p-Elektronen betätigt wird. Damit ist das Zinn ähnlich aufgebaut wie die Metalle der zweiten Gruppe. Den Analogiefall bieten die Elemente der dritten Gruppe, die sich im metallischen Zustand wie die Metalle der ersten Gruppe verhalten.

Was das Zinn von den Metallen der zweiten Gruppe unterscheidet, ist der höhere kovalente Bindungsanteil, der sich durch das Vorhandensein von gerichteten Valenzen im tetragonalen Zinngitter bemerkbar macht. Diese kovalenten Bindungen sind z. T. auch noch im flüssigen Metall vorhanden. So hat HENDUS (Lit. 19) röntgenometrische Strukturmessungen an flüssigen Metallen angestellt, die für das flüssige Zinn eine Koordinationszahl von 10 ergaben, während für das flüssige Hg eine Koordinationszahl von 12 gefunden wurde, was einer dichtesten Kugelpackung ohne gerichtete Valenzen entspricht.

Wie oben gesagt wurde, sind die 5-p-Elektronen nicht abgesättigt. Sie sind deshalb im Leitfähigkeits- bzw. Valenzband anzutreffen. Das erstere wäre zur Hälfte besetzt, wenn diese Elektronen vollkommen frei beweglich wären. Wegen des kovalenten Anteils, der sich im Valenzband befindet, ist das Leitfähigkeitsband jedoch nicht ganz bis zur Hälfte gefüllt.

Findet nun am Metall eine Donatorreaktion statt, wie es die Dehydrierung von Ameisensäure eine ist, so sollte deren Aktivierungsenergie umso niedriger sein, je leerer das Leitfähigkeitsband ist, da dann Elektronen aus der Ameisensäure viel leichter übertreten können.

Bei den Sn-Au-Legierungen findet man nun eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie von 17.0 auf 14.9 kcal/Mol bei 30 At. -% Au. Wir nehmen an,

dass das Leitfähigkeitsband durch die Bildung von kovalenten Verbindungen zwischen Sn und Au allmählich entleert wird, was mit einer Erniedrigung der Leitfähigkeit parallel gehen sollte.

Es taucht nun die Vermutung auf, ob die Abnahme der Aktivierungsenergie sich kontinuierlich bis zum reinen Gold hin fortsetzt, es sich also um einen Mischungseffekt handelt. SCHWAB u. HOLZ (Lit. 16) fanden an reinem (allerdings festem) Gold einen Wert von 12.5 kcal/Mol. In diesem Fall müsste auch die Leitfähigkeit vom Zinn zum besser leitenden Gold hin kontinuierlich zunehmen.

Wir vermuten nun, dass die Leitfähigkeit irgendwo ein Minimum hat, zu dem ein Minimum der Aktivierungsenergie gehört. Es ist uns nicht bekannt, dass die Leitfähigkeiten von flüssigen Sn-Au-Legierungen gemessen wurden.

MATUYAMA (Lit. 12) hat jedoch Messungen des spezifischen Widerstandes und seines Temperaturkoeffizienten für verschiedene Legierungen durchgeführt, die es uns erlauben, auch für die Au-Sn-Legierungen einige Schlüsse zu ziehen. Seine Ergebnisse sind kurz in Tabelle IX zusammengefasst. Für die Abb. 17, 20 und 24 wurden die von MATUYAMA gefundenen Werte zweckmässiger auf molare Leitfähigkeiten umgerechnet. Dabei wurden für die Systeme Sn-Cd und Sn-Bi die von MATUYAMA in einer anderen Arbeit (Lit. 13) experimentell bestimmten Molvolumina verwendet, die durchwegs grösser waren als die, welche sich aus den Molvolumina der reinen Elemente bestimmen lassen, wenn man diese Punkte als Ordinaten aufträgt und durch eine Gerade verbindet, deren Abszissenwerte in At.-% angegeben sind⁺⁾ . Für das System Sn-Pb sind keine Molvolumina gemessen worden. Da die experimentellen Werte bei den anderen Legierungen um höchstens 2% höher sind, haben wir die theoretischen verwendet. In Tabelle IX sind ausserdem noch die Existenzbereiche der γ -Phasen angegeben, da die Widerstandsmaxima in diesen Bereichen zu liegen scheinen. Dafür wurden die neueren Angaben von HANSEN (Lit. 11) verwendet.

Ein Widerstandsmaximum tritt nach Tabelle IX immer dort auf, wo ein einwertiges Metall mit einem höherwertigen legiert wird. Die Maxima fallen zum grössten Teil in den Existenzbereich der γ -Phase, mit Ausnahme des Systems Cu-Sb, das keine γ -Phase besitzt. Dass beliebige intermetallische Verbindungen

⁺⁾ Maximale positive Abweichungen des experimentellen Molvolumens vom theoretischen Wert bei verschiedenen flüssigen Legierungen nach MATUYAMA (Lit. 13)

Legierung	Sn-Zn	Bi-Cd	Cd-Sn	Bi-Sn	Pb-Bi	Cd-Sn	Pb-Cd
Max. Abweichung %	1.5	1.8	1.77	1.07	0.99	0.96	0.64
Lage des Max. (At.-%)	60 Zn	81 Cd	67 Sn	69 Sn	60 Bi	80 Sn	61 Cd

Tabelle IX Widerstandsmaxima bei flüssigen Legierungen

Legierung	Intermetallische Verbindungen	Widerstandsmaximum, bzw. Minimum des Temp. -Koeff. Bei At. -% Me	Existenzbereich der γ -Phase bei At. -% Me	Bemerkungen
Sn-Bi	nur Eutektikum	keines	keine	Abb. 24
Sn-Cd	"	nicht ausgeprägt	"	Abb. 17
Sn-Pb	"	keines	"	Abb. 20
Sn-Zn	"	nicht ausgeprägt	"	
Sn-Sb	peritektische Verbindungen Sn-Sb ? Sb ₂ Sn ₃ ?	keines	"	
Bi-Cd	nur Eutektikum	"	"	
Bi-Pb	"	"	"	
Bi-Sb	lückenlose Mischkristallreihe	"	"	
Cd-Pb	nur Eutektikum	"	"	
Cd-Zn	"	nicht ausgeprägt	"	
Pb-Sb	"	"	"	
Cd-Sb	CdSb, Cd ₃ Sb ₂ ?	50 Sb	47-50.5 Sb	
Zn-Sb	ZnSb, Zn ₄ Sb ₃ , Zn ₃ Sb ₂	50 Sb, kleineres bei 40 Sb	42.5-44 Sb	
Cu-Sn	peritektische Verbindungen Cu ₃₁ Sn ₈ , Cu ₃ Sn, Cu ₈ Sn ₅	24 Sn	18-28 Sn	
Cu-Zn	Peritektische Verbindungen mit weiten Existenzber.	61.5 Zn	57-70 Zn	
Cu-Cd	peritektische Verbindungen Cd ₃ Cu, Cd ₃ Cu ₄ , CdCu ₂ , Verb. m. Temp. -Max. Cd ₈ Cu ₅ .	57 Cd	42-45 Cd, γ und δ bei 45-58 Cd	
Cu-Sb	peritektische Verbindungen Cu ₂ Sb, Cu ₅ Sb ₂	27 Sb	keine	

kein Widerstandsmaximum aufweisen, zeigt das System Sn-Sb. Die Annahme eines Widerstandsmaximums, bzw. Leitfähigkeitsminimums im flüssigen System Sn-Au erscheint demnach gerechtfertigt.

Nimmt man im System Sn-Pb einen Anstieg der Aktivierungsenergie von 17 (Sn) auf etwa 18.7 kcal/Mol (Pb) an, was etwas unsicher ist, da die Werte die Fehlergrenze nur wenig überschreiten, so kann man diesen Anstieg durch die kontinuierliche Auffüllung des Leitfähigkeitsbandes erklären. Die kovalenten Bindungen werden langsam abgebaut, und die Struktur des Bleis, die sich der Struktur der zweiwertigen Metalle nähert, bildet sich aus. Die Abnahme der Leitfähigkeit (Abb. 20, S. 24f) verläuft vom Sn zum Pb hin überadditiv. Nimmt man an, dass sich die Leitfähigkeit aus einem elektronischen und einem sterischen Anteil (Masse der Atomrümpfe) zusammensetzt, wobei der sterische Anteil additiv abnimmt, so kann man von einer Zunahme der elektronischen Leitfähigkeit sprechen.

Einen Analogiefall liefern die Metalle Hg und Cd. Die molare Leitfähigkeit von flüssigem Hg beträgt bei 300° nur $0.119 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^2$, während die molare Leitfähigkeit von flüssigem Cd bei 300° (extrapoliert) $0.425 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^2$ beträgt (Lit. 12). Der grosse Unterschied dürfte auf den sterischen Anteil zurückzuführen sein.

Im System Sn-Bi geht die starke Abnahme der Aktivierungsenergie parallel mit der Abnahme der molaren Leitfähigkeit (s. Abb. 23 und 24). Zu erklären ist diese Beobachtung dadurch, dass sich der Anteil der kovalenten Bindungen zum Bi hin erhöht. Das reine Bi selbst hat einen sehr hohen kovalenten Bindungsanteil. Das geht aus den röntgenometrischen Messungen von HENDUS (Lit. 19) hervor, der für das flüssige Bi eine Koordinationszahl von 7-8 bei einem Atomabstand von 3.32 Å fand. Zur Bekräftigung der Ergebnisse am System Sn-Bi sei noch einmal auf das in der Diplomarbeit (Lit. 9) untersuchte System Sn-Sb hingewiesen, bei dem der kontinuierliche Abfall der Aktivierungsenergie auf etwa 13 kcal/Mol einer kontinuierlichen Abnahme der molaren Leitfähigkeit im flüssigen Zustand (MATUYAMA, Lit. 12) entspricht. Die Gründe sind in beiden Fällen die gleichen.

Abschliessend sei noch auf den Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie der Ameisensäuredehydrierung und der Leitfähigkeit bei Amalgamen, wie er von SCHWAB u. HELL (Lit. 8) gefunden wurde, hingewiesen. Hier entsprach eine Abnahme der Aktivierungsenergie von Hg (50 kcal/Mol) bei Zusatz von Fremdmetallen (Cu, Ag, Cd und Pb) einer Zunahme der Leitfähigkeit. Es wurde angenommen, dass das Leitfähigkeitsband des Hg bis über die Hälfte aufgefüllt ist. Das ergibt eine hohe Aktivierungsenergie und eine niedrige Leitfähigkeit. Bei Zusatz von Fremdmetallen entleert sich das Leitfähigkeitsband infolge Ausbildung von kovalenten Bindungen, wodurch die Aktivierungsenergie sinkt und die Leitfähigkeit steigt.

VII. Zusammenfassung

In einer umgewandelten Strömungsapparatur nach SCHWAB mit einer im Verhältnis zur Glasoberfläche des Reaktionsgefässes grossen Metalloberfläche wurde die Dehydrierung von Ameisensäure an Legierungen der Systeme Sn-Ag, Sn-Au, Sn-Cd, Sn-Pb und Sn-Bi im Temperaturbereich von 385-490° untersucht.

Der immer noch störende Umsatz an der Glasoberfläche wurde dadurch ermittelt, dass man die Umsätze bei vollständig und unvollständig in ein Metallbad eingetauchtem Reaktionsgefäss zueinander in Beziehung setzte. An Glas wurde eine Aktivierungsenergie von 22-29 kcal/Mol und ein Häufigkeitsfaktor von 5.33-7.46 gefunden. Die grosse Differenz erklärt sich durch die Veränderung der Glasoberfläche bei der Berührung mit den verschiedenen Legierungen.

Die Aktivierungsenergie an flüssigem Zinn betrug 17.0 ± 1.5 kcal/Mol, der Häufigkeitsfaktor 4.05.

Bei Zusatz von Ag bis zu 25 At.-% änderte sich die Aktivierungsenergie praktisch nicht, bei Zugabe von Au sank sie auf 14.9 kcal/Mol für eine 30 at.-% Legierung.

Cd konnte nur bis zu 5 At.-% zugegeben werden. Bei höheren Prozentgehalten machte sich die Verdampfung des Cd bereits störend bemerkbar. Im gemessenen Bereich änderte sich die Aktivierungsenergie praktisch nicht.

Im System Sn-Pb liegt der Wert der Aktivierungsenergie mit etwa 18.7 ± 1.5 kcal/Mol für das reine Blei nicht viel über der Fehlergrenze. Im System Sn-Bi sank die Aktivierungsenergie auf etwa 9 kcal/Mol für eine Legierung mit 20.0 At.-% Bi. Dieser Wert ist wegen des niedrigen Umsatzes und des daraus resultierenden relativ hohen Glasumsatzes ungenauer als der Wert für das reine Zinn.

Die Θ -Regel ist nicht allzu genau erfüllt, da der Wert Θ eine Streubreite von etwa 90° hat.

Die Θ -Regel konnte infolge der niedrigen Werte für den Häufigkeitsfaktor nicht erklärt werden.

Der Abfall der Aktivierungsenergien bei den Sn-Au- und den Sn-Bi-Legierungen konnte durch die Elektronenverarmung im Leitfähigkeitsband infolge Ausbildung von gerichteten kovalenten Bindungen erklärt werden.

VIII. Literaturverzeichnis

1. H. S. Taylor, Z. Elektrochemie, 35, 542 (1929).
2. G.-M. Schwab u. E. Pietsch, Z. Elektrochemie, 35, 573 (1929)
3. G.-M. Schwab, Z. Elektrochemie, 53, 274 (1949)
4. Steacie u. Elkin, Proc. Roy. Soc., A 142, 457 (1933)
5. I. E. Adadurov u. P. D. Didenko, J. A. C. S., 58, 691 (1934)
6. G.-M. Schwab u. H. H. Martin, Z. Elektrochemie, 43, 610 (1937)
7. G. Rienäcker u. G. Resch, Abh. D. Akad. Wiss., Berlin, 3, 12 (1955)
und Diplomarbeit G. Resch, Rostock 1953.
8. G.-M. Schwab u. A. Hell, Z. Elektrochemie, 61, 6 (1957)
und Dissertation A. Hell, München 1956
9. B. Reitzner, Diplomarbeit, München 1957.
10. J. C. Platteeuw u. G. Meyer, Trans. Far. Soc. 52, 1066 (1956)
11. M. Hansen, Der Aufbau der Zweistofflegierungen, Berlin,
J. Springer Verlag, 1936
12. Y. Matuyama, Sc. Rep. Tohoku Imp. University, XVI, 447-474 (1927)
13. Y. Matuyama, Sc. Rep. Tohoku Imp. University, XVIII, 19-46 (1929)
14. F. H. Constable, Proc. Roy. Soc., A 108, 355 (1925)
und Handb. d. Kat., Bd. 5 (1956)
15. G.-M. Schwab u. E. Cremer, Z. phys. Chem. A 144, 243 (1929)
und B 5, 406 (1929)
16. G.-M. Schwab u. G. Holz, Z. anorg. allg. Ch., 252, 205 (1944)
17. G.-M. Schwab u. N. Theophilides, J. Phys. Chem. 50, 436 (1946)
18. C. N. Hinshelwood, The Kinetics of Chemical Change in Gaseous
Systems, Oxford 1953
19. H. Hendus, Z. Naturf., 2a, 505-21 (1947)

Lebenslauf

Ich wurde am 8. November 1931 als erster Sohn des Anton Reitzner und seiner Ehefrau Franziska Reitzner geb. Kraus in Heinrichsgrün/Sudetenland geboren. Die Volksschule besuchte ich in Heinrichsgrün; die Oberschule in Graslitz/Sud. und nach der Vertreibung im Jahre 1946 in Weissenhorn/Schw. und Ulm. Die Reifeprüfung legte ich 1950 ab.

Seit Sommersemester 1951 studiere ich an der Universität München Chemie, legte im Frühjahr 1954 das Diplom-Vorexamen und am 4. Mai 1956 den mündlichen Teil des Diplom-Hauptexamens ab. Nach Durchführung der Diplomarbeit erwarb ich am 10. Mai 1957 den Grad eines Diplomchemikers.

Seit dem 29. Mai 1957 bin ich verheiratet.

